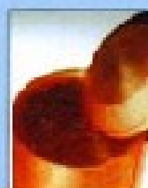
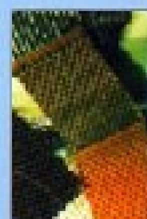
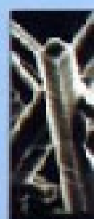
中国材料工程大典

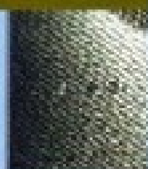
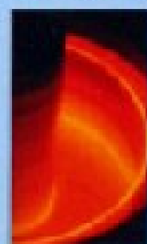
中国机械工程学会 中国材料研究学会



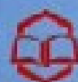
中国材料工程大典编委会

第8卷 无机非金属材料工程（上）


江东亮 李龙土
欧阳世翕 施剑林 主编



化学工业出版社

CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会



中国材料工程大典编委会

第8卷 无机非金属材料工程（上）

江东亮 李龙土 欧阳世翕 施剑林 主编



化学工业出版社

·北 京·

（京）新登字039号

内容简介

中国材料工程大典是中国机械工程学会和中国材料研究学会共同组织全国39位院士、百余位各学科带头人、千余位材料工程专家共同执笔编写，全面反映当今国内外材料工程领域发展的最新资料和最新成果，集实用性、先进性和权威性于一体的大型综合性工具书。中国材料工程大典包括材料工程基础、钢铁材料工程、有色金属材料工程、高分子材料工程、无机非金属材料工程、复合材料工程、信息功能材料工程、粉末冶金材料工程、材料热处理工程、材料表面工程、材料铸造成形工程、材料塑性成形工程、材料焊接工程、材料特种加工成形工程、材料表征与检测技术等内容，涵盖了材料工程的各个领域，将最新的实用数据（特别是与国际接轨的标准数据）、图表与先进实用的科研成果系统地集合起来，并附应用实例，充分展示了材料工程各领域的现状和未来。中国材料工程大典不仅可以满足现代企业正确选材，合理用材，应用先进的材料成形加工技术，提高产品质量和性能，降低产品成本，增强产品市场竞争力的需要，而且对推动中国材料科学与材料成形加工技术的不断创新，促进制造业的发展，提高我国制造业的竞争能力，具有重要的现实意义。

本书为第8卷，无机非金属材料工程（上）。主要内容包括结构陶瓷、功能陶瓷、传统陶瓷、玻璃等。

本书主要供具有大专以上文化水平，从事材料工程研究的工程技术人员在综合研究和处理无机非金属材料工程的各类技术问题时使用，起备查、提示和启发的作用，也可供研究人员、理工院校的有关师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

中国材料工程大典．第8卷，无机非金属材料工程．上/江东亮等主编．—北京：化学工业出版社，2005.8
ISBN 7-5025-7310-0

Ⅰ．中…　Ⅱ．江…　Ⅲ．①材料科学 ②无机材料：非金属材料　Ⅳ．TB3

中国版本图书馆CIP数据核字（2005）第094444号

中国材料工程大典
第8卷
无机非金属材料工程（上）
中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会
江东亮　李龙土　欧阳世翕　施剑林　主编
责任编辑：周国庆　陈志良　李骏带
责任校对：洪雅姝
封面设计：雷嘉琦
*
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里3号　邮政编码：100029）
购书咨询：(010) 64982530
(010) 64918013
购书传真：(010) 64982630
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京蓝海印刷有限公司印装
开本880mm×1230mm 1/16　印张47¼　字数2148千字
2006年3月第1版　2006年3月北京第1次印刷
ISBN 7-5025-7310-0
定价：130.00元



中国材料工程大典编委会



主任：路甬祥



常务副主任：李成功



总策划：宋天虎





总策划：黄远东



总编辑：李骏带





中国材料工程大典编委会

杨　合（西北工业大学教授）
杨　武（上海材料研究所教授）
杨乃宾（北京航空航天大学教授）
杨才福（钢铁研究总院教授）
杨鸣波（四川大学教授）
杨忠民（钢铁研究总院教授）
杨晓华（福州大学教授）
杨海波（北京科技大学教授）
杨焕文（中国有色金属学会副秘书长、教授）
杨德仁（浙江大学教授）
李　强（福州大学教授）
李　晋（上海材料研究所教授）
李　楠（武汉科技大学教授）
李长久（西安交通大学教授）
李龙土（清华大学教授、院士）
李成功（中国材料研究学会荣誉理事、教授）
李光福（上海材料研究所教授）
李志刚（华中科技大学教授）
李明哲（吉林大学教授）
李明辉（上海交通大学教授）
李学勇（科学技术部副部长）
李虹霞（洛阳耐火材料研究院教授）
李恒德（清华大学教授、院士）
李贺军（西北工业大学教授）
李海军（宁夏东方钽业股份有限公司高级工程师）
李骏带（中国材料工程大典编委会高级工程师）
李鹤林（石油天燃气公司管材研究所教授、院士）
严东生（中科院上海硅酸盐研究所教授、院士）
连克仁（苏州特种加工研究所教授）
肖亚庆（中国铝业公司总经理、教授）
吴　行（装甲兵工程学院教授）
吴　昆（哈尔滨工业大学教授）
吴　诚（上海材料研究所教授）
吴永声（四川大学教授）
吴伟仁（国防科工委科技与质量司司长、研究员）
吴性良（复旦大学教授）
吴科如（同济大学教授）
吴恩熙（中南大学教授）
吴谊群（中科院上海光学机械研究所研究员）
吴智华（四川大学教授）
吴德馨（中科院微电子所研究员、院士）
何光远（原机械工业部部长、教授）
何季麟（宁夏东方有色金属集团公司总裁、院士）
佟晓辉（中国热处理行业协会研究员）
邱　勇（清华大学教授）
邱冠周（中南大学副校长、教授）
邱德仁（复旦大学教授）
余金中（中科院半导体研究所研究员）
邹广田（吉林大学教授、院士）
汪明朴（中南大学教授）
沈　真（中航一集团623所研究员）
沈万慈（清华大学教授）
沈德忠（清华大学教授、院士）
宋天虎（中国机械工程学会秘书长、教授）
张　力（国防科工委经济与协调司副司长、研究员）
张　扬（四川大学教授）
张　华（贵州安大航空锻造公司副总经理）
张　杰（北京科技大学教授）
张　金（中国锻压协会秘书长、教授）
张　峥（北京航空航天大学教授）
张子龙（北京航空材料研究院高级工程师）
张用宾（中国建筑材料科学研究院教授）
张立同（西北工业大学教授、院士）
张永俐（昆明贵金属研究所教授）
张吉龙（中国铝业公司教授）
张旭初（中国材料工程大典编委会教授）
张佐光（北京航空航天大学教授）
张晋远（钢铁研究总院教授）
张康侯（昆明贵金属研究所教授）
张道中（中科院物理研究所教授）
张新民（中南大学教授）
陆燕荪（原机械工业部副部长）
陈　琦（沈阳铸造研究所教授）
陈文哲（福州大学教授）
陈世朴（上海交通大学教授）
陈立泉（中科院物理研究所教授、院士）
陈运远（上海材料研究所教授）
陈志良（化学工业出版社编审）
陈国钧（钢铁研究总院教授）
陈治明（西安理工大学校长、教授）
陈南宁（北京钢铁设计研究总院教授）
陈祝年（山东大学教授）
陈晓慈（中国第二重型机械集团公司副总工程师）
陈涌海（中科院半导体研究所研究员）
陈祥宝（北京航空材料研究院研究员）
陈超志（中国机械工程学会高级工程师）
林慧国（钢铁研究总院教授）
欧阳世翕（中国建筑材料科学研究院教授）
卓尚军（中科院上海硅酸盐研究所研究员）
易建宏（中南大学教授）
罗祥林（四川大学教授）
罗豪甦（中科院上海硅酸盐研究所教授）
果世驹（北京科技大学教授）
周　廉（西北有色金属研究院教授、院士）
周伟斌（化学工业出版社副社长、编审）
周国庆（化学工业出版社副总编辑、编审）
郑有炓（南京大学教授、院士）
柳玉起（华中科技大学教授）

柳百成（清华大学教授、院士）
胡玉亭（太原钢铁集团公司总工程师、教授）
胡正寰（北京科技大学教授、院士）
南策文（清华大学教授）
赵万生（哈尔滨工业大学教授）
赵有文（中科院半导体研究所研究员）
赵国群（山东大学教授）
赵金榜（上海市涂料研究所教授）
赵梓森（武汉邮电科学研究院研究员、院士）
赵慕岳（中南大学教授）
钟群鹏（北京航空航天大学教授、院士）
施东成（北京科技大学教授）
施剑林（中科院上海硅酸盐研究所教授）
姜不居（清华大学教授）
姜晓霞（中科院金属研究所研究员）
祖荣祥（钢铁研究总院教授）
姚　燕（中国建筑材料科学研究院院长、教授）
贺守华（国防科工委经济与协调司处长）
耿　林（哈尔滨工业大学教授）
聂大钧（宁夏东方有色金属集团公司教授）
贾成厂（北京科技大学教授）
顾冬红（中科院上海光学机械研究所研究员）
夏巨谌（华中科技大学教授）
夏志华（北京有色金属研究总院教授）
俸培宗（化学工业出版社社长、编审）
徐匡迪（中国工程院院长、院士）
徐廷献（天津大学教授）
徐建军（四川大学教授）
徐祖耀（上海交通大学教授、院士）
徐家文（南京航空航天大学教授）
徐跃明（中国机械工程学会热处理学会研究员）
徐滨士（装甲兵工程学院教授、院士）
殷树言（北京工业大学教授）
翁宇庆（中国金属学会理事长、教授）
郭会光（太原重机学院教授）
郭景杰（哈尔滨工业大学教授）
高瑞萍（国家自然科学基金委员会研究员）
栾恩杰（国防科工委专家咨询委主任、研究员）
唐仁政（中南大学教授）
唐汝钧（上海材料研究所教授）
唐志玉（四川大学教授）
唐昌世（首都钢铁集团公司教授）
益小苏（北京航空材料研究院教授）
涂善东（南京工业大学教授）
黄　勇（清华大学教授）
黄天佑（清华大学教授）
黄玉东（哈尔滨工业大学教授）
黄本立（厦门大学教授、院士）
黄远东（中国材料工程大典编委会高级工程师）
黄伯云（中南大学校长、院士）
黄校先（中科院上海硅酸盐研究所教授）
黄培云（中南大学教授、院士）
曹勇家（钢铁研究总院教授）
曹湘洪（中国石油化工股份有限公司董事、院士）
龚七一（中国化工学会秘书长、教授）
崔　健（上海宝钢集团公司副总经理、教授）
康喜范（钢铁研究总院教授）
梁　齐（上海交通大学教授）
梁　军（哈尔滨工业大学教授）
梁志杰（装甲兵工程学院高级工程师）
屠海令（北京有色金属研究总院院长、教授）
隋同波（中国建筑材料科学研究院教授）
韩凤麟（中机协粉末冶金分会教授）
彭艳萍（国防科工委科技与质量司高级工程师）
葛子干（北京航空材料研究院院长、教授）
董　瀚（钢铁研究总院教授）
董汉山（英国伯明翰大学教授）
董首山（中科院金属研究所研究员）
董祖珏（机械科学研究院教授）
董湘怀（上海交通大学教授）
蒋力培（北京石油化工学院教授）
蒋建平（浙江大学教授）
傅绍云（中科院理化技术研究所研究员）
储君浩（上海技术物理研究所教授）
谢邦互（四川大学教授）
谢里阳（东北大学教授）
谢建新（北京科技大学副校长、教授）
鄢国强（上海材料研究所教授）
雷天民（西安理工大学教授）
路甬祥（中国机械工程学会理事长、院士）
解应龙（哈尔滨焊接技术培训中心教授）
解思深（中科院物理研究所教授、院士）
雍歧龙（钢铁研究总院教授）
蔡中义（吉林大学教授）
漆　玄（上海交通大学教授）
谭　抚（中国硅酸盐学会副秘书长、教授）
熊守美（清华大学教授）
薪常青（中科院物理研究所教授）
樊东黎（中国热处理行业协会教授）
黎文献（中南大学教授）
颜永年（清华大学教授）
颜鸣皋（北京航空材料研究院教授、院士）
潘正安（化学工业出版社总编辑、编审）
潘叶金（中南大学教授）
潘振甦（中科院上海硅酸盐研究所教授）
潘健生（上海交通大学教授、院士）
燕　瑛（中国复合材料学会秘书长、教授）
戴国强（科学技术部高新司副司长）

鸣　　谢

在编写过程中，得到以下部门和单位的支持和协作，使《中国材料工程大典》得以顺利编撰完成。在此，中国材料工程大典编委会代表全体作者表示衷心感谢！

支持部门：中华人民共和国科学技术部
国防科学技术工业委员会
国家自然科学基金委员会
中国科学技术协会
中国科学院
中国工程院

协 作 单 位

钢铁研究总院
北京有色金属研究总院
北京航空材料研究院
中国建筑材料科学研究院
中国科学院金属研究所
中国科学院上海硅酸盐研究所
上海宝钢集团公司
中国石油化工集团公司
中国铝业公司
清华大学
中南大学
太原钢铁集团公司
西北有色金属研究院
宁夏东方有色金属集团公司
华中科技大学
中国第二重型机械集团公司
北京科技大学
北京航空航天大学
中国航天集团第703研究所
中国特种设备检测研究中心
哈尔滨工业大学
贵州安大航空锻造公司
东北大学
西安重型机械研究所
中国科学院半导体研究所
四川大学
北京航空制造工程研究所
中国科学院物理研究所
西北工业大学
北京矿冶研究总院
沈阳铸造研究所
江苏法尔胜公司

序

材料是当代社会经济发展的物质基础，也是制造业发展的基础和重要保障。进入21世纪以来，随着经济全球化的发展和中国的崛起，现代制造业的重心正不断向中国转移。据统计，今天中国制造业直接创造国民生产总值的1/3以上，约占全国工业生产的4/5，为国家财政提供1/3以上的收入，占出口总额的90%。但是与发达国家相比，我国制造业的水平不高、自主创新能力不足、高端市场竞争力还不强。我国虽然已是世界制造业大国，但还不是世界制造业强国。在有关因素中，材料工程基础薄弱是制约我国制造业发展的关键因素。广义的材料工程包括材料制备、测试和加工成形过程。为了提高我国制造业的水平和竞争力，突破材料工程这个薄弱环节，中国机械工程学会和中国材料研究学会牵头，会同中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会共同组织编撰《中国材料工程大典》（简称《材料大典》），其目的是力图为我国制造业提供一部集科学性、先进性和实用性于一体的综合性专业工具书。以满足广大科技工作者的迫切需求，为科技自主创新和我国制造业的崛起加强技术基础。

经过5年多的艰苦努力，《材料大典》终将出版了。这部共26卷约7000万字的巨著，是39位两院院士和1200余位参编专家教授们辛勤劳动的智慧结晶。有的作者为此牺牲了健康，如一位退休了的总工程师，为了把他多年的研究成果和实践经验写成书稿，由于长时间写作，导致眼睛视网膜脱落……。这种敬业精神与坚强毅力是值得我们学习铭记的。借此机会，我们要感谢中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会的支持。这些学会的众多专家教授积极参与了《材料大典》编写工作，与中国机械工程学会和中国材料研究学会的专家教授一起完成这项艰巨任务，从而使《材料大典》在完整性与先进性、科学性与实用性的结合上得到了加强；我们要感谢科学技术部、国防科学技术工业委员会、国家自然科学基金委员会、中国科学技术协会、中国科学院、中国工程院，以及各协作单位对编写工作的大力支持和积极帮助；我们也要感谢师昌绪院士等顾问的殷切指导，他们在编委会的两次工作会议上提出了许多重要的意见和建议，平时也给予了经常关心和指导，使我们少走了许多弯路；我们还要对关心和支持《材料大典》编写工作的科研院所、院校、企业以及有关人员表示感谢。没有大家的支持与协同，就不可能有《材料大典》的成功编写和顺利出版。

《材料大典》既总结了10多年来在材料工程方面的最新数据、图表及科研成果，还汇集了国内外在材料工程方面的成熟经验和先进理念，它体现了科学性、先进性和实用性的结合。可供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用，也可供理工院校的师生参考。

编撰《材料大典》涉及范围广，难度大，书中不可避免地会存在一些缺点和不足之处，恳请各位读者指正。

中国机械工程学会理事长
中国材料工程大典编委会主任

2005年9月23日

前　言

《无机非金属材料工程》卷是《中国材料工程大典》中的卷目之一。

无机非金属材料作为三大主要材料之一，不仅是国防建设，经济发展的重要支撑材料，而且是提高人们生活、生存质量休戚相关的基础材料。进入20世纪以来，无机非金属材料由于其独特的多种功能（电、磁、光、声、力、热、红外、超导、透波、反射等）相继发现，使其在现代高新技术中的应用得到迅猛发展。我国从制造业大国向制造业强国过渡，十分依赖于高质量、多品种新材料的应用。《中国材料工程大典》中《无机非金属材料工程》卷的编写和出版，正是适应于这种形势的发展需要。

《无机非金属材料工程》（上、下）卷是我国迄今为止篇幅最大，涵盖内容最新、最全的无机非金属材料工程方面的专业工具书。内容包括：概论、结构陶瓷（含陶瓷基复合材料）、功能陶瓷、传统陶瓷、玻璃、晶体材料、无机涂层材料、耐火材料、碳与石墨材料、水泥与混凝土和其他新型无机材料等11篇共约400万字。参加编写的有中科院上海硅酸盐研究所、清华大学、中国建筑材料科学研究院、吉林大学、武汉科技大学、武汉理工大学、洛阳耐火材料研究院、郑州磨料磨具研究所、北京航空材料研究院等大学、研究院所和企业的专家教授共50余位，历时3年完稿。本卷由江东亮、李龙土、欧阳世翕、施剑林任主编并负责统稿。

各篇的主编如下：

第1篇	概论	江东亮
第2篇	结构陶瓷	江东亮　黄校先　潘振甦
第3篇	功能陶瓷	李龙土　徐延献
第4篇	传统陶瓷	同继锋
第5篇	玻璃	马眷荣
第6篇	晶体材料	罗豪甦　仲维卓
第7篇	无机涂层材料	丁传贤　赵金榜　陈杰锋
第8篇	耐火材料	李　楠　张用宾　李虹霞
第9篇	碳、石墨材料	李龙土　沈万慈
第10篇	水泥与混凝土	隋同波
第11篇	其他新型无机材料	施剑林

本书在编写过程中，强调以“全而精、新而准”为特点；在整体设计上，贯彻既要立足全局，又要突出重点。从材料的基础（组成与结构）、性能、工艺过程以及应用等方面进行综合介绍。在取材上，以基础、通用、先进、实用为原则，传统常用材料和新材料相互结合。为正确选材、合理用材提供科学依据。本卷还适当介绍了一些国外相关先进材料，充分体现“科学性、先进性和实用性”。本书可供无机非金属材料工程技术人员查阅使用，也可供研究人员、管理人员和高校师生参考。

感谢所有参与本卷编写的全体作者和工作人员的辛勤劳动和努力，感谢有关单位的大力支持和帮助。由于时间仓促和编者水平所限，书中遗漏和不当之处，恳请读者批评指正。

江东亮　李龙土
欧阳世翕　施剑林

2005年11月13日

篇　　目

第5篇	高分子胶粘剂	主编：朱如瑾教授		
第6篇	功能高分子	主编：罗祥林教授		
第7篇	皮革材料	主编：张　扬教授		

第8、9卷　无机非金属材料工程（上、下）

主编：江东亮院士　李龙土院士　欧阳世翕教授　施剑林教授

第1篇	概论	主编：江东亮院士		
第2篇	结构陶瓷	主编：江东亮院士	黄校先教授	潘振甦教授
第3篇	功能陶瓷	主编：李龙土院士	徐廷献教授	
第4篇	传统陶瓷	主编：同继锋教授		
第5篇	玻璃	主编：马眷荣教授		
第6篇	晶体材料	主编：罗豪甦教授	仲维卓教授	
第7篇	无机涂层材料	主编：丁传贤院士	赵金榜教授	陈杰锋教授
第8篇	耐火材料	主编：李　楠教授	张用宾教授	李虹霞教授
第9篇	碳、石墨材料	主编：李龙土院士	沈万慈教授	
第10篇	水泥与混凝土	主编：隋同波教授		
第11篇	其他新型无机材料	主编：施剑林教授		

第10卷　复合材料工程

主编：益小苏教授　杜善义院士　张立同院士

第1篇	复合材料导论	主编：益小苏教授		
第2篇	复合材料用增强体材料	主编：冯春祥教授	楚增勇教授	
第3篇	聚合物基体材料	主编：陈祥宝教授		
第4篇	纺织复合材料	主编：丁　辛教授		
第5篇	复合材料界面	主编：黄玉东教授		
第6篇	工业聚合物基复合材料与玻璃钢	主编：刘其贤教授	刘占阳教授	高红梅教授
第7篇	先进树脂基复合材料	主编：杨乃滨教授		
第8篇	热塑性聚合物基复合材料	主编：张　忠教授	傅绍云教授	
第9篇	金属基复合材料	主编：耿　林教授	吴　昆教授	
第10篇	陶瓷（玻璃）基复合材料	主编：张立同院士	黄　勇教授	
第11篇	碳基复合材料	主编：张立同院士	李贺军教授	
第12篇	水泥基复合材料	主编：吴科如教授		
第13篇	复合材料力学问题与设计	主编：杜善义院士	梁　军教授	
第14篇	复合材料结构设计与分析	主编：沈　真教授		
第15篇	复合材料性能实验、表征与质量控制	主编：张佐光教授	张子龙教授	
第16篇	功能复合材料与新型复合材料	主编：刘献明教授	傅绍云教授	张　忠教授

第11、12、13卷　信息功能材料工程（上、中、下）

主编：王占国院士　陈立泉院士　屠海令教授

第1篇	概论	主编：王占国院士		
第2篇	半导体硅材料	主编：杨德仁教授		
第3篇	集成电路制造技术	主编：吴德馨院士	刘　明研究员	
第4篇	硅基异质结构材料和器件	主编：余金中研究员		
第5篇	化合物半导体材料	主编：屠海令教授	赵有文研究员	
第6篇	宽带隙半导体及其应用	主编：郑有炓院士		
第7篇	半导体低维结构和量子器件	主编：陈涌海研究员	叶小玲教授	王占国院士
第8篇	存储材料	主编：顾冬红研究员	吴谊群研究员	
第9篇	显示材料	主编：邱　勇教授	应根裕教授	
第10篇	通信光纤材料及其工艺	主编：赵梓森院士		
第11篇	全固态激光器及相关材料	主编：许祖彦院士	沈德忠院士	
第12篇	稀土磁性材料与自旋电子材料	主编：刘治国教授		
第13篇	超导材料	主编：陈立泉院士	靳常青教授	
第14篇	传感器材料	主编：陈治明教授	雷天民教授	
第15篇	红外材料	主编：储君浩教授		

第 16 篇	先进储能材料	主编：陈立泉院士		
第 17 篇	一维纳米材料和纳米结构	主编：张立德教授	解思深院士	
第 18 篇	发光材料	主编：石春山研究员		
第 19 篇	微加工技术	主编：冯　稷教授		
第 20 篇	光子晶体	主编：张道中教授		

第 14 卷　粉末冶金材料工程

主编：韩凤麟教授　马福康教授　曹勇家教授

第 1 篇	概论	主编：韩凤麟教授		
第 2 篇	金属粉末生产与特性	主编：韩凤麟教授	夏志华教授	
第 3 篇	金属粉末性能测试与相应标准	主编：张晋远教授		
第 4 篇	成形与固结	主编：果世驹教授		
第 5 篇	后续加工与质量控制	主编：贾成厂教授		
第 6 篇	粉末冶金材料	主编：曹勇家教授	马福康教授	易建宏教授
第 7 篇	粉末冶金材料应用与新发展	主编：王尔德教授	韩凤麟教授	

第 15 卷　材料热处理工程

主编：樊东黎教授　潘健生院士　徐跃明研究员　佟晓辉研究员

第 1 篇	概论	主编：樊东黎教授	
第 2 篇	材料热处理技术基础	主编：樊东黎教授	
第 3 篇	材料热处理工艺	主编：徐跃明研究员	
第 4 篇	热处理设备	主编：佟晓辉研究员	
第 5 篇	材料热处理	主编：徐跃明研究员	
第 6 篇	热处理 CAD/CAM/CAE	主编：潘健生院士	
第 7 篇	热处理清洁生产和安全	主编：樊东黎教授	
第 8 篇	热处理质量控制与无损检测	主编：佟晓辉研究员	

第 16、17 卷　材料表面工程（上、下）

主编：徐滨士院士　刘世参教授

第 1 篇	概论	主编：徐滨士院士	刘世参教授
第 2 篇	材料服役中表面的失效行为及防治	主编：涂善东教授	
第 3 篇	表面覆层形成与结合机理	主编：徐滨士院士	朱绍华教授
第 4 篇	涂装	主编：吴　行教授	
第 5 篇	热喷涂	主编：徐滨士院士	李长久教授
第 6 篇	堆焊	主编：董祖珏教授	
第 7 篇	电镀与电刷镀	主编：马世宁教授	
第 8 篇	化学镀与转化膜技术	主编：姜晓霞研究员	董首山研究员
第 9 篇	化学热处理	主编：董汉山教授	
第 10 篇	热浸镀	主编：刘邦津教授	
第 11 篇	气相沉积技术及功能薄膜材料制备	主编：吕反修教授	
第 12 篇	高能束表面处理技术	主编：左铁钏教授	
第 13 篇	纳米表面工程	主编：徐滨士院士	
第 14 篇	封存与包装	主编：梁志杰高工	
第 15 篇	表面工程技术设计	主编：徐滨士院士	朱绍华教授
第 16 篇	表面工程质量控制与检测	主编：史耀武教授	

第 18、19 卷　材料铸造成形工程（上、下）

主编：柳百成院士　黄天佑教授

第 1 篇	概论	主编：柳百成院士
第 2 篇	铸造合金及其熔炼	主编：邢建东教授
第 3 篇	铸造成形工艺技术基础	主编：郭景杰教授
第 4 篇	砂型铸造	主编：黄天佑教授
第 5 篇	特种铸造	主编：姜不居教授

第 6 篇	铸造成形 CAD/CAE	主编：熊守美教授
第 7 篇	铸造生产质量检测及控制	主编：黄天佑教授

第 20、21 卷　材料塑性成形工程（上、下）

主编：胡正寰院士　夏巨谌教授

第 1 篇	概论	主编：夏巨谌教授　张　金教授
第 2 篇	锻造成形	主编：夏巨谌教授　郭会光教授
第 3 篇	板料冲压成形	主编：杨　合教授　华　林教授　刘郁丽教授
第 4 篇	板型管轧制成形	主编：张　杰教授　杨海波教授　施东成教授　陈南宁教授
第 5 篇	零件轧制成形	主编：胡正寰院士　华　林教授
第 6 篇	特种锻造	主编：王高潮教授
第 7 篇	板管特种成形	主编：李明哲教授　蔡中义教授
第 8 篇	型材挤压成形	主编：夏巨谌教授　闫　洪教授
第 9 篇	塑性成形 CAD/CAM	主编：李志刚教授
第 10 篇	塑性成形质量控制与检测	主编：吕　炎教授

第 22、23 卷　材料焊接工程（上、下）

主编：史耀武教授

第 1 篇	概论	主编：史耀武教授
第 2 篇	材料焊接加工技术基础	主编：史耀武教授
第 3 篇	焊接方法与设备	主编：史耀武教授　殷树言教授
第 4 篇	材料焊接	主编：史耀武教授　任家烈教授
第 5 篇	焊接生产过程自动化	主编：蒋力培教授
第 6 篇	焊接结构设计	主编：陈祝年教授
第 7 篇	焊接结构制造	主编：史耀武教授
第 8 篇	焊接生产质量管理与无损检测	主编：解应龙教授
第 9 篇	焊接结构服役与再制造	主编：史耀武教授

第 24、25 卷　材料特种加工成形工程（上、下）

主编：王至尧研究员

第 1 篇	概论	主编：齐从谦教授
第 2 篇	材料电火花成形加工技术	主编：刘晋春教授　白基成教授　郭永丰教授
第 3 篇	材料数控电火花线切割技术	主编：李明辉教授
第 4 篇	材料电化学加工技术	主编：徐家文教授
第 5 篇	材料高能束流加工技术	主编：王亚军教授
第 6 篇	快速原型与快速制造	主编：颜永年教授
第 7 篇	电加工机床质量控制与检测	主编：连克仁教授

第 26 卷　材料表征与检测技术

主编：徐祖耀院士　黄本立院士　鄢国强教授

第 1 篇	概论	主编：徐祖耀院士　黄本立院士　陈文哲教授　鄢国强教授　朱万森教授
第 2 篇	化学成分分析方法	主编：黄本立院士　吴　诚教授　方禹之教授　邱德仁教授　吴性良教授
第 3 篇	常用材料化学成分分析	主编：鄢国强教授　马冲先教授　卓尚军研究员
第 4 篇	材料物理性能测试	主编：陈文哲教授　李　强教授
第 5 篇	材料力学性能测试	主编：陈文哲教授　陈运远教授　杨晓华教授
第 6 篇	材料化学性能测试	主编：杨　武教授　李光福教授
第 7 篇	金相分析	主编：唐汝钧教授　李　晋教授
第 8 篇	无损检测	主编：王务同教授　杨晓华教授
第 9 篇	X 射线衍射分析	主编：漆　玄教授　蒋建中教授
第 10 篇	电子显微分析	主编：陈世朴教授　孙　坚教授
第 11 篇	核技术分析及其他检测与表征技术	主编：陈世朴教授　梁　齐教授

目　录

第1篇

概 论

主 编 江东亮

编 写 江东亮

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

1 无机非金属材料的定义和科学基础

1.1 无机非金属材料的定义

传统的无机非金属材料又称为硅酸盐材料。它主要包括陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四大类，而这几大类材料就其化学组成和结构来观察均属硅酸盐类。同时从此类材料的发展历史和应用面广泛程度看，其中陶瓷材料又最具有代表性。因此又简称为陶瓷材料。当前各国无机非金属材料领域出版的主要学术刊物和相应学会均称为陶瓷学报或通报（如美国陶学报 J. Am. Ceram. Soc.，欧洲陶瓷学报 J. Euro. Ceram. Soc.、日本陶瓷学报 J. Japan Ceram. Soc. 等）与陶瓷学会（如美国陶瓷学会、欧洲陶瓷学会、日本陶瓷学会等）。中国目前仍沿用硅酸盐学报和硅酸盐学会，但其英文名称均已采用 ceramics 来代替 silicates。现今陶瓷 ceramics 一词已赋予新涵义，它覆盖了整个无机非金属材料领域。随着第二次世界大战的结束，世界范围内经济恢复和科学技术的高速发展，在传统硅酸盐材料技术的基础上，一大批具有各种功能（机、电、声、光、热、磁、铁电、压电和超导等）和特性的材料相继出现，突破了传统意义上的四大类材料。一些新领域如人工晶体材料、非晶态材料、先进陶瓷材料（包括功能和结构）、无机涂层材料、碳材料、超硬材料和无机复合材料的相继涌现，逐步发展成为现今在材料科学研究前沿领域中处于最活跃、最具活力的新型无机非金属材料科学与工程，从而赋予无机非金属材料与工程以新的、更广泛的科学涵义和内容。

1.2 无机非金属材料的科学基础

无机非金属材料从其化学组成上除传统硅酸盐类以外，还包含各种含氧酸盐、氧化物、氮化物、碳与碳化物、硼化物、氟化物、硫化物、硅、锗Ⅲ-Ⅴ族化合物以及Ⅱ-Ⅵ族化合物。

无机非金属材料从结构形态上已经从传统硅酸盐类多晶体和玻璃态逐步发展成为单晶、多晶、非晶态、无定形等构形。从形貌上则包含零维粉末、一维晶须、纤维、二维薄膜到三维块体材料。从尺度上讲则从微米、亚微米发展到纳米层次。

无机非金属材料从其化学键本质来看，主要是由离子键、共价键和混合键（离子＋共价）构成。由化学键的本质和特点构成了这一大类材料特有的高强度、高熔点、高硬度、耐磨和抗氧化等基本热物理和力学特性。同时又具有从绝缘到半导、导体和超导体的宽阔导电性能。此外还具有光性、磁性、铁电和压电性能，从而为材料的各种应用进行组合设计提供了无限遐想。通过材料的组成、结构可以设计和组合出具有各类功能和多功能的新材料和新体系。

但是要实现功能的优化和对应的预想结构并非易事，必须要具有相应的制备科学基础才能最终实现。

2 无机非金属材料的制备科学与技术

材料科学的发展与材料的制备科学与技术的不断改进和创新休戚相关。无机非金属材料的发展同样依赖于制备科学技术的不断改进和升华。传统无机非金属材料以陶瓷为例，尽管有几千年的发展史，而且它是中国文明和世界文明历史的一个重要标记，但是从 19 世纪下半叶开始，由于传统陶瓷是以硅酸盐类为基础，其结构、组成的复杂性以及缺少对其科学基础的了解，尤其是落后的制备工艺使其发展长期停滞。随着其他学科的发展，特别是金属、高分子材料的迅猛发展，制备科学与技术的发展首先对原料的要求已经从过去单纯依赖复杂的天然矿物走向高纯、超细的人工合成料。相应的添加剂选择、配料混合、成形方式方法以及黏结剂选择，直至烧结方法和烧结过程的温度、气氛的控制，最终获得所需的制品，也就是制备过程从传统意义上的作坊式（手工艺）上升到制备科学与技术。

当然不同种类的材料均有其自身发展规律可循，其相应的制备科学与技术发展既有其共同点也有各自特点。但是可以明确指出无机非金属材料也同样遵循材料科学发展的基本规律，是建立在科学意义上对材料组成、结构、性能和制备科学相互关系四面体的全面了解和掌握（见图 1.0-1），从预定性能和应用目标到进入材料设计和最终实现，在很大程度上依赖于制备科学与技术的选择和实施，因此制备科学的重要性也就不言而喻了。

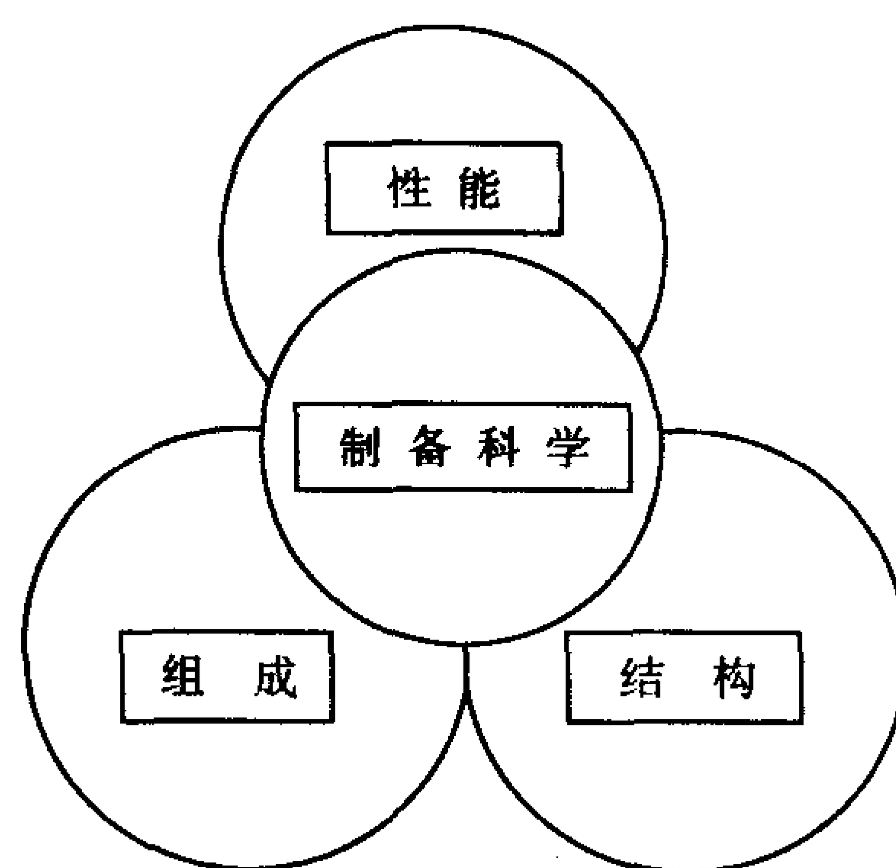


图 1.0-1 材料科学的组成、结构、性能和制备科学之间的关系

当前制备科学与技术的发展重点与材料本身发展必须相呼应、相协调。同时它又必须遵循低成本、节能、环保无公害、少加工甚至无加工，以及复杂形状、异形个性化部件的精密制造等要求。下面列举一些不同领域的例子作一说明。

例如，在功能陶瓷材料制备中，采用了一系列新工艺如低温共烧技术、无铅技术、水基流延技术与工艺的开拓。

又如在结构陶瓷和陶瓷基复合材料领域中为满足大型、复杂部件的精密加工而发展起来的一系列湿法成型、凝胶注等工艺技术。生物陶瓷（人工骨、齿等）的个性化特点，采用计算机辅助设计和计算机辅助加工（CAD/CAM）技术进行精密加工等快速原型技术（rapid prototype），已经是当前无机非金属材料制备科学与技术发展的主要方向之一。

而在耐火材料领域，材料的再生循环利用技术以及为了降低能耗、现场浇灌不定形制品的发展，已经在各种冶金、化工窑炉中得到广泛应用。以日本为例，耐火材料品质的不断改善，使窑炉寿命延长。目前每吨钢消耗的耐火材料已下降到 16 kg 左右，且不烧非定形制品比例已超过定形制品，达到 60%以上（国内目前只有 20%左右）。从上述二项指标看，我国耐火材料业还需迎头赶上。

我国是世界上最大的水泥生产国和消费国。传统水泥生产不仅能耗大，而且对环境污染十分严重，因此发展环境协调制备技术尤为迫切。20 世纪 80 年代以来国际上以悬浮预热和预分解技术为核心的现代“新型干法水泥生产”方法取得了进展。此外在发展高质量混凝土的前提下，采用低水胶比、掺加细矿物料（粉煤灰、矿渣等）等技术也是发展的主要方向。

图 1.0-2～图 1.0-6 列出了几类主要无机非金属材料制备科学的基本示意图。

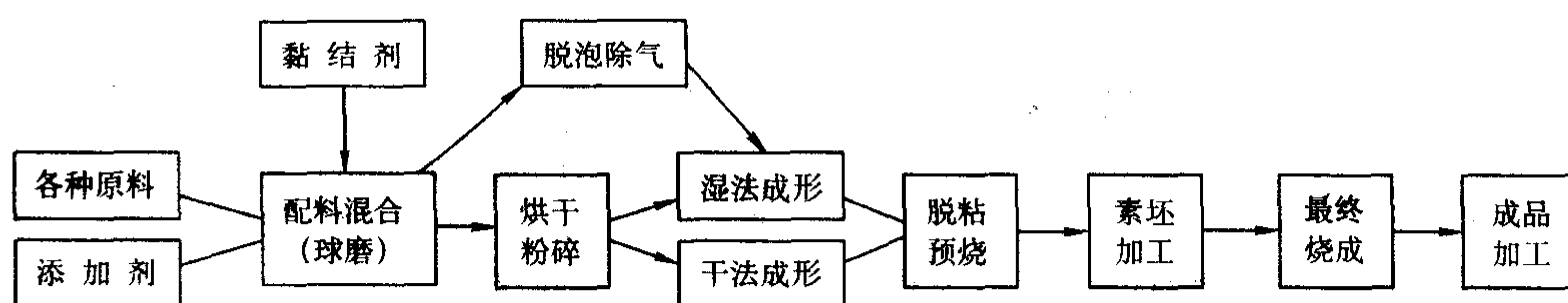


图 1.0-2 结构和功能陶瓷基本制备工艺示意图

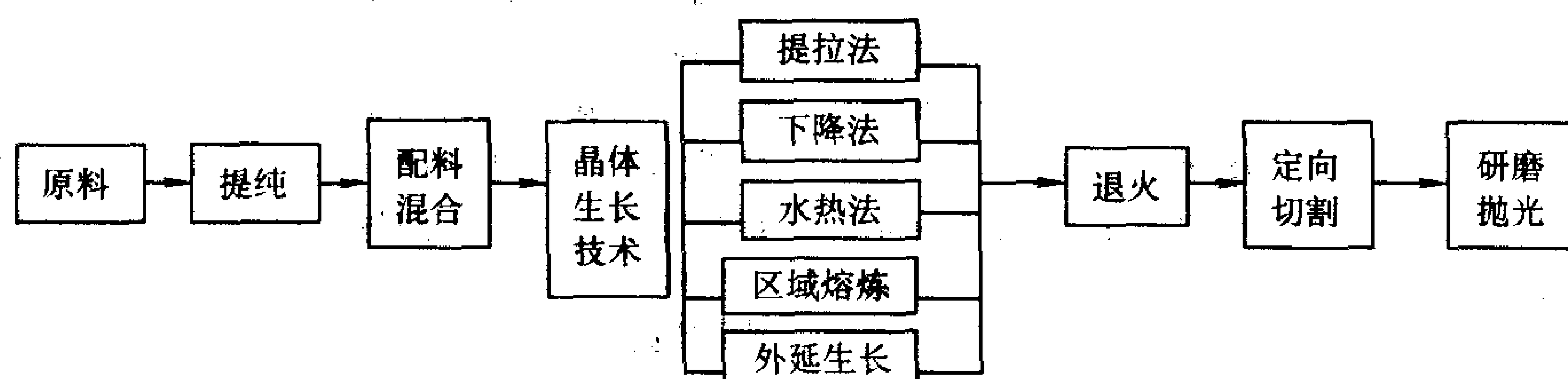


图 1.0-3 人工晶体生长工艺过程示意图

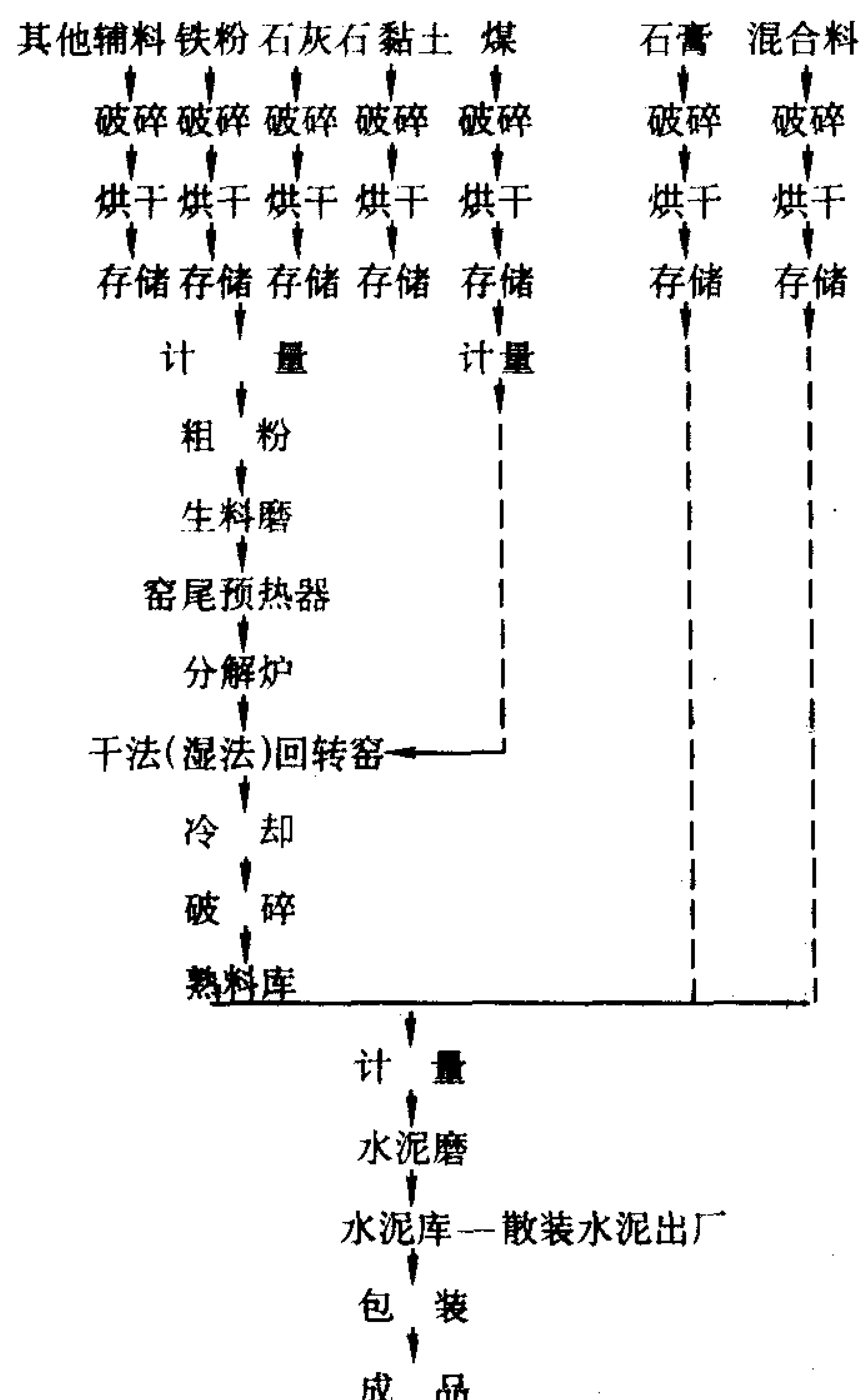


图 1.0-4 水泥干法(湿法)回转窑生产流程

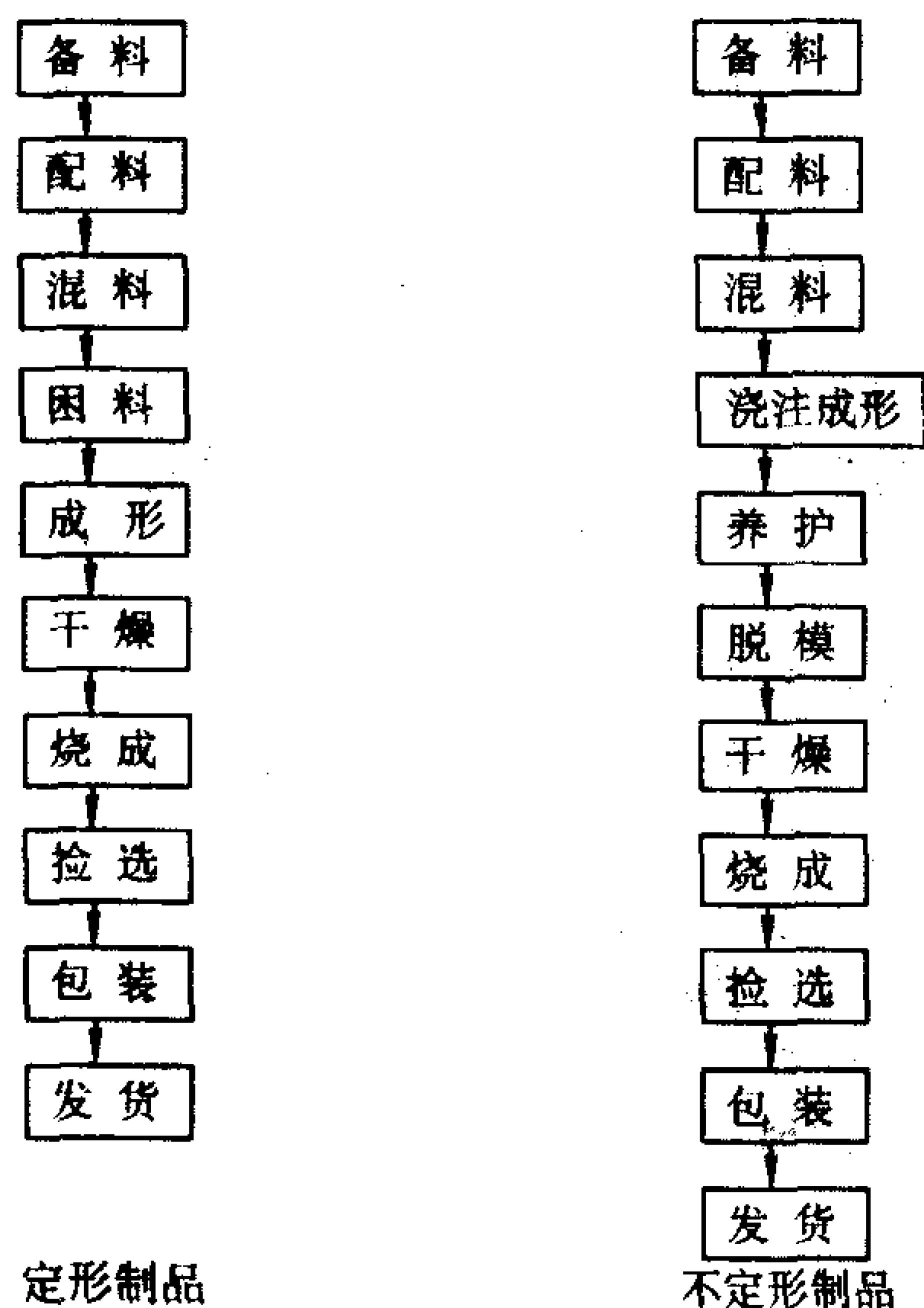


图 1.0-5 耐火材料基本生产工艺过程示意图

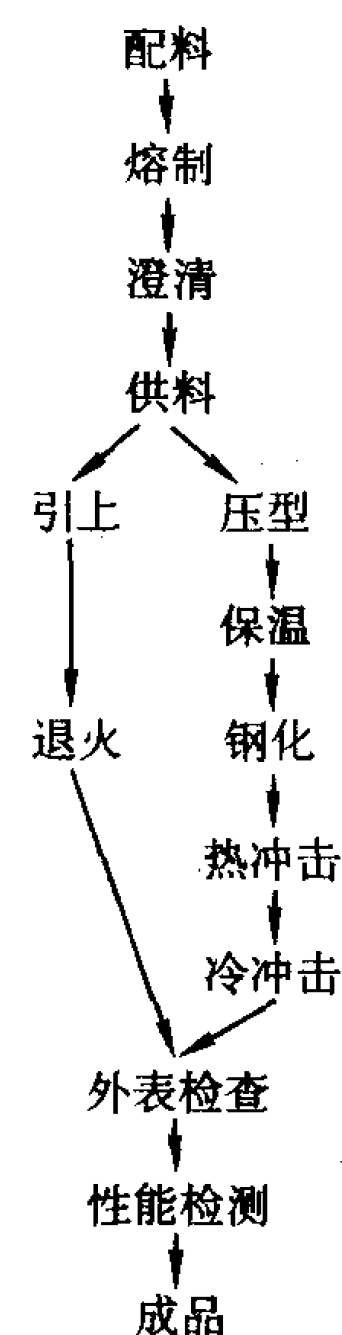


图 1.0-6 玻璃基本生产工艺流程示意图

3 无机非金属材料工程分类

随着无机非金属材料与工程的迅猛发展，原先以传统硅酸盐分类的标志已经不能充分表达其广泛涵义。从其应用面来看除了作为传统材料应用的陶瓷、玻璃、耐火材料和水泥四大类之外，大量新材料的出现使得原有分类已经不能涵盖这一类材料的全部，更重要的是无法突出其在高新技术发展中作为支撑材料之一的重要性。为此在原有材料的基础上进行扩展，增加其新内涵。除此之外对于目前正处于快速发展的一大类新材料如纳米材料、介孔材料、多孔和保温材料等均列入其他新型无机材料作为独立一篇列出。而目前与国防军工与人民生活休戚相关的陶瓷基复合材料和生物陶瓷材料则因避免与其他篇重复而均归入到结构陶瓷材料篇作为独立章、节加以介绍。

总之，这一分类方案基本上遵循本大典编写宗旨——希望做到新而全，即向广大工程技术人员提供当今国内外最新、最实用的技术资料和数据，提供最先进、最权威的技术工具书。

整个无机非金属材料工程由结构陶瓷材料、功能陶瓷材料、传统陶瓷材料、玻璃材料、晶体材料、无机涂层材料、耐火材料、超硬与耐磨材料、碳和石墨材料、水泥与混凝土材料、其他新型无机材料等构成。

4　无机非金属材料的应用背景

无机非金属材料作为三大材料之一，半个多世纪以来，随着对材料基础知识的深入了解，学科的交叉渗透，以及研究工作的迅猛发展，各种新材料及其特异性能的相继出现以及传统材料性能的不断提高，它的应用范围也从传统领域向高新技术领域发展。同时随着全球经济发展尤其是我国经济高速发展，又对材料提出了新的需求。无机非金属材料正日益成为国民经济、国防安全和高新技术发展的基础，其主要应用领域分别阐述如下。

4.1　航空航天应用

随着世界范围内开发空间和各国国防安全的需要，对于空天材料的需求日益迫切。例如为进行空间科学探测而建立的空间观察站，它对材料的需求就是五花八门，既述及空间站长期运作所需要的一系列高性能探测、接收、返回仪器及相关材料，又述及发射、空天运输并能反复使用的航天飞机。它们对材料需求的共同点即是在满足性能前提下要求材料愈轻愈好。作为结构件要求材料具有优异的比刚度、比强度，作为往返大气层的航天飞机要求其外层蒙皮材料为能忍受热烧蚀的耐热、隔热材料以保护空间飞行器内部仪器能够长期在剧变温差条件下可靠运行以及空间宇航员的安全返回。述及到无机非金属材料，有各种耐高温烧蚀材料，热保护材料，卫星表面温控涂层，火箭喉衬材料，透波、吸波材料，反射镜材料，抗氧化材料等。无机非金属材料由于其本身固有的特点在耐高温、高强度、比刚度大以及各种特异的光、电、磁、红外等性能方面具有其他材料所不能替代的一面，将在我国航天材料中发挥重大作用。

4.2　能源材料

能源是国民经济发展的基础。传统以矿物燃料（煤、石油、天然气）为主的能源，不仅受到地球资源的限制，又受到日益严重的环境负荷影响（大量二氧化碳排放对大气层的破坏），发展清洁、环保、无污染少污染的新型能源正日益受到各国政府和研究部门的重视。同样新能源的开发利用也是与材料密不可分的。首先各国从节能、提高能源效率角度出发，根据卡诺循环基本原理，燃烧效率与进入热机的燃气温度和排气温度差成4次方关系，因此提高燃气温度是提高热效率的关键。然而提高温度带来的第一个问题就是材料的耐热、抗氧化和长时间寿命问题。尾气排放、净化处理再生同样也是一个问题。大型水力发电站大坝建设述及大量高强度水泥、混凝土问题，核电站则述及抗辐照损伤材料和核泄漏检测防护以及核废料的处理等一系列问题。除了上述常规能源和核能外，发展新能源将是各国科学家关注的最重要的问题。目前燃料电池、氢能、太阳能、风能、潮汐能、热电转换材料等等是研究热点，在中、高温燃料电池的开发中，储氢材料、热电材料等都属于无机非金属材料范畴。此外，从照明节能角度看，世界各国发展半导体Led发光材料来替代能耗较大的白炽灯（$<5\%$效率），同样是当前材料研究的重大课题，尤其是以氮化镓和掺铟的氮化镓半导体材料为研究热点。

4.3　信息功能材料

21世纪是人类进入信息社会的重要时期，信息社会依赖于信息产业的高速发展，而信息产业发展的基础则是以微电子和光电通信产业为基石，而这块基石又是由各种各样的信息功能材料所构成的。众所周知，硅单晶的出现，GaAs等一大类Ⅲ-Ⅴ族半导体材料的研发成功，使微电子产业获得了蓬勃发展，同样石英光导纤维的成功开发，促进了光通信产业的兴起，它们都属于无机非金属材料范畴。除此之外，大量功能陶瓷材料和人工晶体的出现，更使信息产业发展获得了更多的新材料。例如作为第3代半导体宽带隙高温半导体SiC、GaN等单晶的商业化，大功率激光陶瓷，红外陶瓷，透波、吸波材料等陆续问世，将为信息产业的发展注入新的活力。

新一代功能陶瓷-智能陶瓷，利用陶瓷原有各种功能的组合，通过传感-反馈-驱动系统的集成效应，对外界感知做出判断和相应反应，从而研制成一类具有一定智慧的应用系统。目前这一类智能材料和系统尚处于发展阶段，距人工智能尚有不少距离。

4.4　交通运输产业

随着我国经济高速持续发展以及经济全球化加速，交通运输日趋紧张。民航、铁路、高速公路大发展，不仅带动了农村和边缘地区发展，又加速了城乡一体化进程。交通运输发展不仅促进了传统产业中基础材料，如钢、水泥建材等高速增长，同时也带动了一大批新兴材料的发展，如面向航空的一系列新型轻量化结构材料、高强铝合金和钛合金、耐高温复合材料、碳材料和碳/碳复合材料、火车和飞机的刹车片制品材料、直升飞机用陶瓷轴承材料。此外，各种功能材料如发光材料、红外材料以及各种敏感材料均有大量需求。例如近代汽车制造业，车用传感器涉及的敏感元件多达百余种。此外结构件的轻量化，也使有机、无机复合材料得到进一步广泛应用。同时在控制汽车尾气排放上，大量采用无机非金属多孔材料如堇青石、莫来石、碳化硅质多孔泡沫材料以及各种催化剂材料。此外车船用轴密封、泵密封也大量使用氧化铝、碳化硅和石墨等无机非金属耐磨材料。还应提及的是交通运输业中大量使用各种玻璃材料，包括舷窗玻璃，防辐射、紫外、红外、吸收、反射等各种功能玻璃，以及作为信号反光用玻璃微珠材料的需求，不仅促进了传统玻璃行业升级换代，也加快了新型功能玻璃的研究探索。

总之，无机非金属材料将为我国交通运输业的发展提供各种优质的基础材料和新功能材料。

4.5　生物医用材料与工程

随着人类社会逐步进入老龄化，例如日本到2020年老龄人口将超过总人口的25%，我国60岁以上人口2000年已达总人口的15%，预测2020年将达25%以上，由此产生的器官老化、功能日益减退与人们对生活质量的要求愈来愈高相矛盾。随着城市化加速进行，大量交通事故诱发伤人致残，从而导致生活质量下降也已在全社会占有相当比例。此外先天性缺陷和一些疾病造成致残人群，同样期待着改善自身的生活质量。据不完全统计我国骨缺损患者高达300万，牙缺损患者约为总人数的1/3。目前每年需要置换的人工髋关节和种植牙齿就分别高达80 000例和40万～50万例。我国作为发展中人口大国，这种需求随着人民生活水平的提高正以每年15%～20%的速度在增长。这部分硬组织置换材料和人工齿均是无机非金属材料中需要特别关注的一大类材料（生物陶瓷）。由于这一类陶瓷、玻璃、水泥或涂层具有与人体组织在组成上接近，生物相容性好，无毒等优点，正成为一项在世界范围内的重要产业。

此外，用碳纤维编织的人造血管、无机涂层、涂覆钛合金的心脏阀瓣也是引人注目的材料。

近年来对于药物输送和缓释材料，采用多孔和纳米材料可能是一个重要方向。

4.6　传统基础工业和材料产业提升

我国是能耗大国，也是材料单耗大国，因此提升基础产

业材料（钢、铁、铜等金属材料；水泥、耐火材料、玻璃、陶瓷等无机非金属材料）对降低资源浪费、减少能源消费和环境负荷具有特别重要的意义。就无机非金属材料来说，我国目前年产水泥已达8亿吨，约占全球产量1/2左右。我国耐火材料由于品种落后，性能低下，吨钢消耗20~26 kg耐火材料，比先进发达国家要多消耗10~16 kg耐火材料，造成能源和资源的大量浪费。

陶瓷、水泥和耐火材料都是通过高温过程的物理化学变化，即通过粉末的合成、成形和烧结过程来实现的。大量低质量产品更加深了能源消费的紧张，因此开发新一代优质耐火材料和高标准水泥以及大量采用粉煤炭渗合技术将是重要一环。我国钢铁产量已居世界第一，但由于品种不全和质量低下，每年仍要进口1 000多万吨优质钢材。同样在发展新型钢种、提高冶炼质量和精密铸件生产上，新型耐火材料、新型陶瓷材料和泡沫多孔陶瓷将充当重要配角。

陶瓷切削工具、金刚石制品及其他超硬耐磨材料为机械工业提供了高速高质量的加工工具。陶瓷轴承为无润滑高速装置提供了基础，不仅为机床工业，也为交通运输、化工装置提供了耐磨、耐腐蚀的重要部件。

4.7 环境保护

从20世纪下半叶开始，全球经济高速增长以及人口爆炸性急增（目前已超过60亿）带来了一系列环境问题，酸雨、地球变暖、臭氧层破坏、热带雨林减少、土地荒漠化、废气排放等直接影响到新世纪人们的生活质量和生存环境。这些问题又与各国的产业政策相关。为此联合国于1992年在巴西首都里约热内卢召开地球峰会，探讨抑制环境恶化，减少诱发臭氧层破坏的氟里昂使用等议题。在1997年日本京都召开的防止地球变暖国际会议上，初步确定发达国家在2008~2012年间，造成地球变暖的气体排放量要比1990年平均水平再减少5%，并逐年降低。各国在经济高速增长的前提下，对能源需求有增无减，而以矿物燃料为主的能源工业与环境保护要求两者之间的冲突日益加剧。中国作为世界发展中人口大国，又是能源消费大国，而从能源结构来说相当长一段时间内仍将以矿物燃料（煤、石油）为主，因此除了积极寻找清洁能源（例如煤的地下气化、净化）和发展新的无污染能源（如风力、潮夕、太阳能等）外，最重要的一条即是控制烟道气和汽车尾气排放，即进行净化、再生、回收处理。因此发展各种功能的无机膜、介孔、多孔材料以及各种类型的新型催化剂材料应该是无机非金属材料工作者的一个重要任务。

此外，陶瓷材料、玻璃、水泥均是通过高温过程来制备的，因此在制备科学上降低烧结温度、减少加工过程等节能技术同样也会在客观上起到保护环境的作用。

围绕可持续发展，发展生态环境材料，实现材料产业的可持续发展，已成为必由之路。所谓生态环境材料（eco-material）是指材料在满足使用性能要求的同时还应具有良好的生态环境协调性，即可循环、再生使用、与环境相协调功能，发展生态环境材料应满足以下基本特征：

① 无毒、无污染清洁生产工艺；
② 资源、能耗在整个循环过程中消耗最少；
③ 可再生、回收；
④ 材料的高利用率。

传统无机非金属功能材料中大量应用铅，工艺过程中大量使用有机溶剂，日用陶瓷釉彩中使用铅以及含重金属的釉料等，对环境和人体带来了严重危害。此类产品出口将受到国际社会封杀，因此尽快发展无铅陶瓷和采用水基工艺将对功能陶瓷的发展，满足环境友好要求应是当务之急。

生态环境材料不仅是一个具体的材料研究与开发问题，也是一个材料科学与工程学领域的问题。它的研究与开发涉及自然科学与人文、社会科学问题，涉及多学科交叉和相关技术基础。

5 无机非金属材料的发展趋势

首先21世纪是人与社会、自然环境协调发展的世纪，21世纪又是信息爆炸、人文交流的全球时代。面对新世纪各国均将研究重点集中于生命科学、信息、材料和能源等领域，因为它们代表了知识密集和经济发展的源泉。

材料科学与工程为国民经济建设、国防安全提供了大量基础材料，尤其是在推动高新技术发展方面起到了支撑作用。无机非金属材料作为三大材料之一，特别是从20世纪下半叶开始在材料研究和各种功能开发上取得了巨大进展，突破了传统材料的缺点和不足，出现了一大批性能优异的新材料和新品种，对推动我国高新技术发展和提升传统产业起到了积极作用。但是面对新世纪对材料的巨大需求，我国在性能、数量、价格、资源环境保护上仍存在较大差距。就水泥而言我国已经是世界上产量占一半的大国，但从性能、资源环保、能耗等方面均远落后于世界平均水平。同时在航空航天材料方面，我国的复合材料虽然发展迅猛，但至今一些重要纤维如碳纤维和碳化硅纤维不仅性能低下，且品种有限，直接影响到我国复合材料事业的发展，也极大程度地抑制了我国空天技术的国际竞争能力。再如高性能陶瓷，尽管材料性能与国际水平基本同步，但是其产业化程度相对较低，主要是相应制备科学技术远落后于先进发达国家。又如我国人工晶体在国际上享有崇高声誉，有自主知识产权，有自己的先进制备工艺技术，一些晶体处于国际领先地位，但是由于国内器件化能力差，大部分功能晶体只能作为原材料输出，制成产品后再返销中国，造成大量外汇流失。凡此种种不胜枚举，面对以上材料发展上的种种问题，结合我国经济发展、国防安全需求，以及高新技术各个领域需求，对无机非金属材料与工程的发展总趋势提出以下几个方面供参考：

① 低成本、环境友好制备科学与技术；
② 多功能化；
③ 复合化；
④ 微型化；
⑤ 特异性和个性化。

先进的制备科学与技术是发展新材料的关键，一种新制备技术的出现可以为新材料的发展开辟出一片全新空间。制备科学与技术也是材料走向生产和实际应用的关键。对于无机非金属材料来说，合成制备、成形、加工技术更为重要，它们对材料的组织结构和性能有极大的影响。为加速新材料由研究到应用的进程，必须加强材料的先进制备科学与工艺技术的研究。

20世纪末在全球范围内兴起了纳米材料。由于材料在尺度上远小于传统微米、亚微米材料，同样体积的材料，当其尺度下降一个量级时其比表面将增大一个量级，材料表面的结构往往有别于内部结构，具有较大的表面能。因此当材料尺度下降到纳米级（100 nm以下）时，巨大的比表面能将使材料具有常规颗粒所不具备的特性。“小尺寸效应”、“界面效应”、“量子尺寸效应”和“宏观量子隧道效应”使纳米材料在结构、磁、光、电学和化学性质等方面均表现出特异性，已经成为21世纪全球科学研究的一大热点。在2002年10月由Business Communications Co. Inc（BCC）组织的第五届纳米粒子年会上，一位专家指出陶瓷材料可能构成整个纳米材料市场的80%，最重要的纳米粒子形式是简单的氧化物，特别是SiO_2、Al_2O_3和TiO_2以及部分正在拓展用途的金属纳米粒子。2001年纳米粒子总市场估计为5.5亿美元，并预测

2005年将达9亿美元，电、磁和光电应用将占总市场份额的74%，生物医药和化妆品将占16%，催化剂和结构应用则维持在10%左右。此外CeO_2、ZrO_2以及多组分氧化物纳米材料将逐步扩大应用范围。

纳米材料与技术的构成如图1.0-7所示。

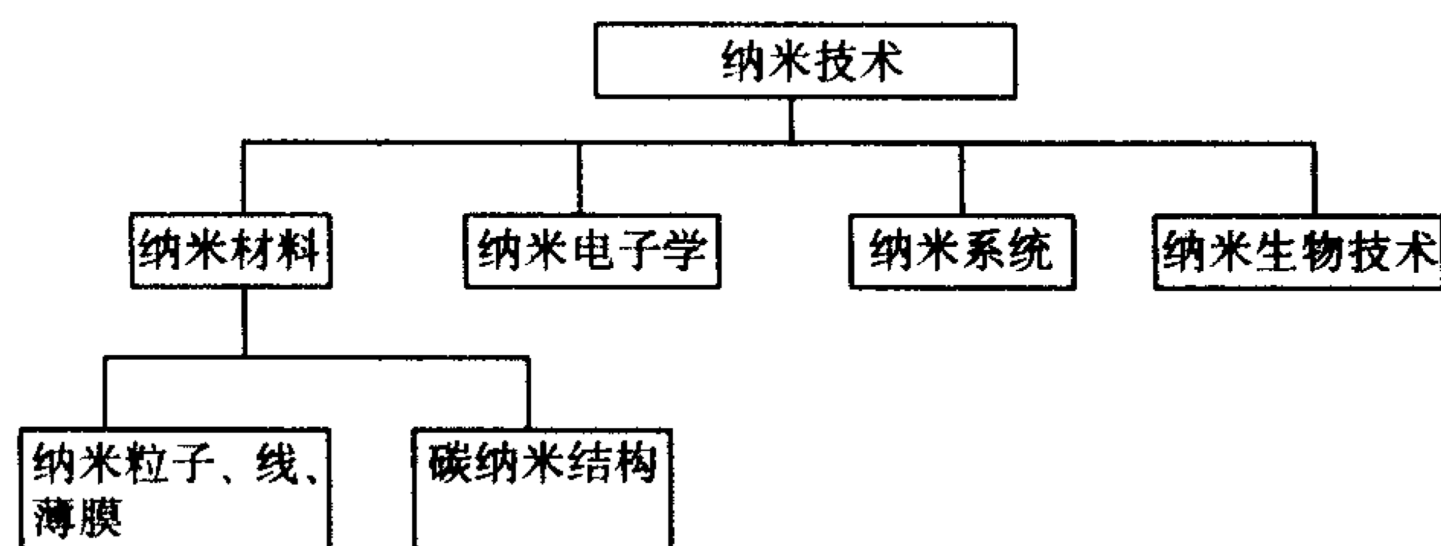


图1.0-7　纳米材料与技术的构成

纳米材料和技术将在未来生物技术、能源和环境保护上发挥进一步作用。碳纳米管和纳米线的迅猛发展，预示着若干可能的应用领域，从生物传感器和纳米电子学，从包含各种优良性能的轻重量复合材料应用于空间，到平板显示领域的可能应用。尽管目前价格和质量仍是阻碍广泛应用的主要问题，但是从长远应用前景来看，超过数十亿美元的市场无疑将会很快实现。

从20世纪末开始，超导科学与技术取得了巨大进展，无论是传统金属还是高温超导材料都已经发展到进入工业水平。表1.0-1列出了若干有希望的高温超导材料。其中钇系$YBa_2Cu_3O_7$即Y（123）化合物和铋系$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$即Bi（2223）化合物的商业化趋势十分明朗。高温超导材料的主要应用有两大方面：与大规模能量有关的应用（发电、运输、电能的变压和储存）；与小规模电子有关的应用（被动和主动信号处理）。超导领域的突破与材料研究的进展密切相关，特别是新工艺方法的探索成功，从体材料到直径1 μm丝状（或涂层）长导体工艺以及器件加工要求，材料尺度为纳米级。

表1.0-1　有希望的高温超导化合物

化合物	系	T_c/K
$YBa_2Cu_3O_7$	Y（123）	93
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	Bi（2212）	92
$Bi_2Sr_2Ca2Cu_3O_{10}$	Bi（2223）	110
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$	Tl（1223）	122
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$	Hg（1223）	133

随着计算机技术的高速发展，计算科学模拟技术向大规模化、高精度化推进，从单纯原子、分子和单晶的模拟向复杂多原子体系纳米量级结构模拟，逐步拓展到物质、材料领域，采用计算科学方法已经逐步显示其有效性和必要性。近年来材料制备科学与计算机辅助设计CAD和计算机机辅助制备技术CAM相结合得到了迅猛发展，推出了一大批先进快速成形技术和设备，使材料复杂形状制备以及个性化人体硬组织部件的三维模拟和相应制备技术得到了发展，大大推进了材料科学发展，为计算机材料科学这一交叉学科的发展带来了广泛应用背景和推动力。

欧共体针对未来应用，对关于无机非金属材料和制备科学方面的研究提出以下20个重要方向，可供国内学者研究参考。

① 近净成形技术；
② 具有高可靠性的复杂形状部件的制备工艺；
③ 混合型骨；
④ 催化还原；
⑤ 膜；
⑥ 核废料处置；
⑦ 再生循环利用；
⑧ 纳米材料和纳米复合材料；
⑨ 纳米结构涂层；
⑩ 传感器；
⑪ 电光器件；
⑫ 超离子导体；
⑬ 铁电；
⑭ 微型化；
⑮ 抗菌作用；
⑯ 纳米粉末；
⑰ 碳纳米管；
⑱ 多层材料；
⑲ 界面；
⑳ 自愈合复合材料。

编写：江东亮（中国科学院上海硅酸盐研究所）

参考文献

1 Brook, R J. Ceramics and Society, Discussion of the Academy of Ceramics, Forum' 92. Assisi, Italy: Techna-Monographs in Materials and Society, 1992, 3
2 Claussen N. The Art of Ceramics, the Blend of Art and Science in Technology, Discussion of the Academy of Ceramics, Forum' 2000. Ravello/Sorrento, Italy: Techna-Monographs in Materials and Society, 2000, 5
3 Niihara K, Hirano S, Kanzaki S, Komeya K, Morinaga K. 6th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines. Arita, Japan, 1997
4 Michael V Swain. Structure and Properties of Ceramics. Materials Science and Technology. vol. 11. VCH, 1994
5 Bradt R C, Hasselman D P H, Munz D, Sakai M, V Ya Shevchenko. Fracture Mechnical of Ceramics 11. New York and London: Plenum Press, 1996
6 武秀兰，陈国平，嵇鹰. 硅酸盐生产配方设计与工艺控制. 北京：化学工业出版社，2004
7 Max-Plank-Institut Fur Metallforschung. European White Book on Fundamental Research in Materials Sciences. Stuttgart, 2001
8 吴人洁主编. 复合材料. 二十一世纪新材料丛书. 天津：天津大学出版社，2000
9 施尔畏，陈之战等. 水热结晶学. 北京：科学出版社，2004
10 Dean-Mo Liu. Porous Ceramic Materials, Fabrication, Characterization, Applications. Trans Tech Publications, 1996
11 江东亮主编. 精细陶瓷材料. 北京：中国物资出版社，2000
12 江东亮主编. 新材料. 现代高技术丛书. 上海：上海科学技术出版社，1994
13 Field J E. The Properties of Natural and Synthetic Diamond. London: Academic Press Limited, 1992
14 Antoni P Tomsia, Andreas M Glaeser. Ceramic Microstructures. New York and London: Plenum Press, 1998
15 钟香崇. 自主创新，发展新型优质耐火材料. 耐火材料，2005，39（1）：1
16 钟香崇. 我国耐火材料工业在新世纪战略发展的思考. 钢铁，2003，38（9）：72～77
17 王永龄. 功能陶瓷性能与应用. 北京：科学出版社，2003
18 左铁镛，聂祚仁. 环境材料基础. 北京：科学出版社，2003

第 2 篇

结 构 陶 瓷

主 编 江东亮 黄校先 潘振甦

编 写 张青红 潘振甦 王士维 冯 涛
荣天君 施 鹰 黄晓巍 黄校先
江国健 黄振坤 王佩玲 黄政仁
董绍明 丁玉生 周 清 左开慧
张翔宇

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 概　　述

1 结构陶瓷定义及分类

结构陶瓷又称为工程陶瓷，至今尚无统一的定义。近一二十年较有代表性的论述如下。

1）20世纪90年代中期，国家自然科学基金会组织国内无机非金属材料学科的专家对学科开展了战略发展研究，在其战略发展研究的总报告中对结构陶瓷作了以下定义："结构陶瓷主要是指发挥材料机械、热、化学和生物等效能的一大类先进陶瓷。由于它们具有耐高温、高耐磨、耐腐蚀、耐冲刷等一系列的优异性能，可以承受金属材料和高分子材料难以胜任的严酷工作环境，常常成为某些新兴的科学技术得以实现的关键，在能源、航天航空、机械、汽车、冶金、化工、电子和生物等方面具有广阔的应用前景及潜在的巨大经济和社会效益，受到各发达国家的高度重视。"

2）我国台湾工业技术研究院汪建民博士主编的陶瓷技术手册中给结构陶瓷下的定义为："结构陶瓷是一种坚硬耐磨，而且具有耐高温、耐腐蚀、抗压、不老化等结构性能的陶瓷材料。"

3）M.V.Swain主编的"陶瓷的结构与性能"卷中，结构陶瓷的定义是："能在高温、一定应力、较高氧化以及腐蚀气氛介质下使用的陶瓷"，并将工程陶瓷分为单体、复合材料、功能梯度材料和表面强化四大类。

4）2001年10月在西班牙Seville召开的高温下应用的结构陶瓷和陶瓷复合材料会议上（Structracal Ceramias and Ceramic Composites for High Temperature Application）对结构陶瓷的定义是："结构陶瓷是一类在1 000℃高温下抗形变和断裂优于金属的陶瓷材料。它们在技术上之所以是重要的是因为在发动机最热部件方面取代金属，使之工作在较高的温度下。"

5）最近一期日本陶瓷发表的"Challenges of Ceramias for Structural Application"文章中则定义为："要求结构材料的基本特性是维持一定的形状。"

依作者所见，尽管至今仍无统一的定义，但是国内的学者较多认可第一种。

因为结构陶瓷往往是在1 000℃以上高温下作为结构材料使用，因而常称为高温结构陶瓷或工程陶瓷，是先进陶瓷的重要生长点之一。大致可分为两大类，一类是在大热流和1 500℃高温下做短时间（几秒乃至几十分钟）使用；另一类是在中等热流和1 200℃以上的高温下长时间（数百至数千小时使用）。前者主要应用于洲际导弹的端头、回收人造卫星的前缘、航天飞机外蒙皮等，充分体现出结构材料需求牵引和技术推动的规律，其发展趋势是结构－功能一体化复合材料，更好地满足武器发展的需求；后者主要应用于燃气轮机、绝热柴油机和斯特林发动机中的耐热、耐磨部件（如燃烧室、活塞顶、蜗轮转子、汽缸套），以及广泛用于机械、汽车、冶金、石油化工、造纸、纺织等工业领域的耐热、耐磨损、耐腐蚀部件，最典型的是陶瓷密封材料、陶瓷轴承、陶瓷轴套。

如按组分分类，结构陶瓷可分为以下几种。

1）氧化物陶瓷　如氧化铝、莫来石、增韧氧化锆、锆英石、钛酸铝等；

2）氮化物陶瓷　如氮化硅、赛隆（sialon）、氮化铝、氮化硼等；

3）碳化物陶瓷　如碳化硅、碳化钛、碳化硼等；

4）硼化物陶瓷　如硼化钛、硼化锆等。

从组分上可看出，组成上述结构陶瓷的元素，如硅、铝、碳、氧、氮、硼均为地壳中含量最多的，这也是结构陶瓷显示其生命力的地方。

如按使用领域分类，结构陶瓷又可分为以下几种。

1）机械陶瓷　主要利用其高耐磨、高硬度特性，如密封件、切削刀具、轴承、各种机械部件等；

2）发动机用陶瓷　主要利用其耐热、耐磨损、高强度、高韧性，如燃气轮机叶片、活塞顶、镶块等；

3）化工用陶瓷　主要利用耐腐蚀特性，如冶炼有色金属及稀有金属的坩埚、热交换器以及耐腐蚀部件；

4）生物陶瓷　主要利用生物稳定性、相容性；

5）核陶瓷　主要利用俘获和吸收中子特性作为产氚技术中的调节棒、B_4C控制材料、慢化剂材料等；

6）提高生活质量日用陶瓷　主要利用其耐磨、高强度特性，如陶瓷剪子、钓鱼竿、高尔夫球棒等。

2 结构陶瓷在国民经济中的地位和作用

材料是国民经济发展的物质基础与先导，与其他新材料一样，结构陶瓷已成为现代战略高技术、新兴产业和传统制造业技术改造和创新的物质基础。

2.1 对科学技术发展的作用

未来空间的发展在很大程度上依赖于新型结构材料的应用。空间结构材料的首要要求是使用温度高、比强度大。在这些性能上，高温结构陶瓷及其复合材料远远优于其他材料，如图2.1-1所示。

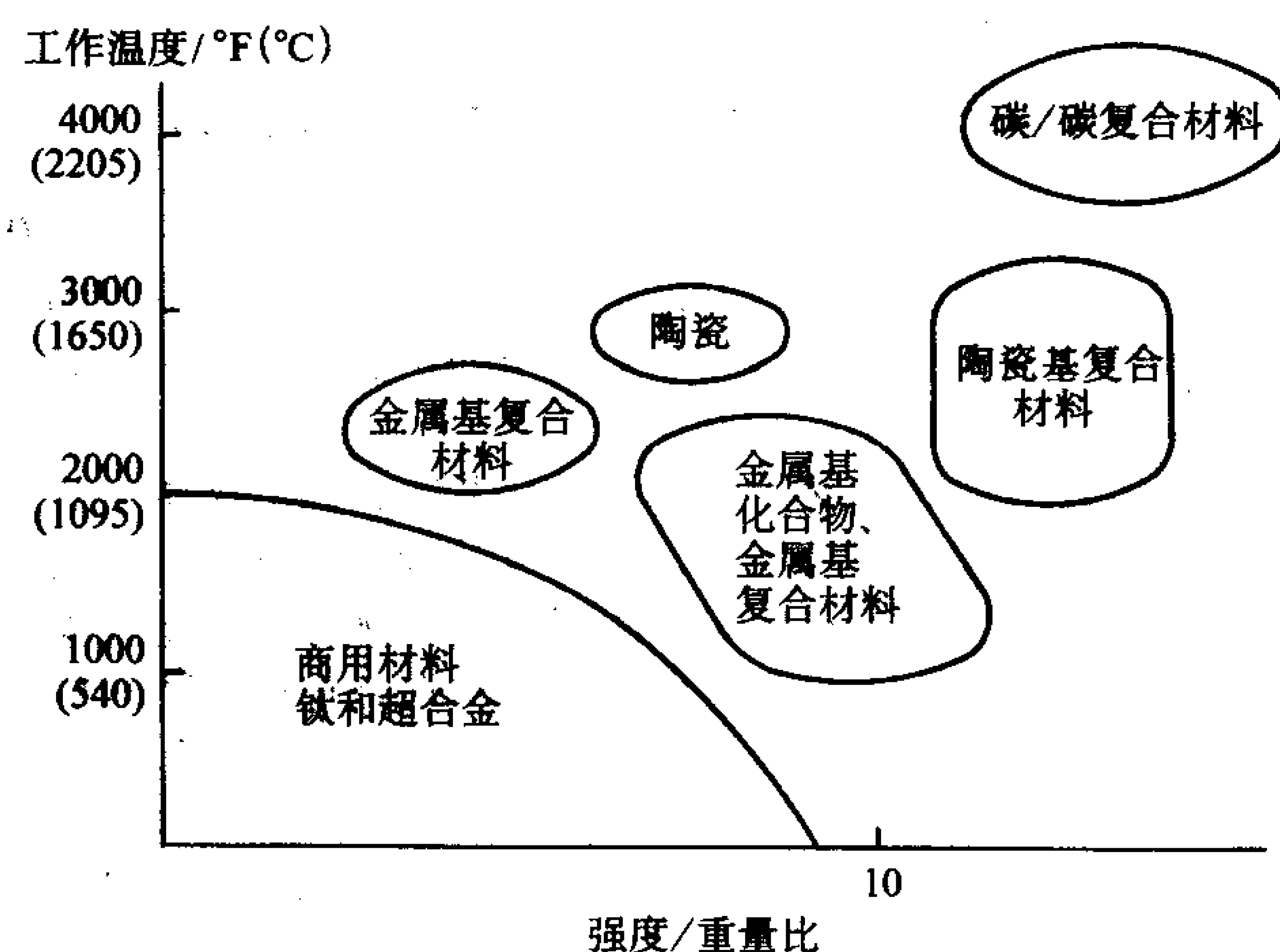


图2.1-1　各种先进结构材料的使用温度与强度/重量比

2.2 对发展现代制造业和传统工业技术改造的作用

当前，世界制造业的中心正逐渐向我国转移，我国有望形成世界制造业的中心之一。在这个转移过程中，高性能结构陶瓷可发挥其独特的作用。

结构陶瓷传统上被认为是脆性、不耐冲击、不宜作为机械部件，这一缺点经过几十年的研究，尤其是20世纪70～80年代兴起的陶瓷热，已有了显著的改进，现已形成包括氮化硅系统、碳化硅系统和增韧氧化锆、氧化铝系统的结构陶瓷以及相应的陶瓷基复合材料，并作为发动机部件、切削

刀具、耐磨耐腐蚀部件进入机械、汽车、化学等制造业和传统工业领域，推动产品更新换代。

切削加工技术和机床设备的发展直接依赖于切削刀具材料。自20世纪30年代第一代陶瓷刀具（碳化物刀具）问世以来，陶瓷刀具使切削速度从高速钢的每分钟几十米提高到一百多米，此后不断发展已形成氮化硅基和陶瓷基复合材料。所述的陶瓷基复合材料是以 Al_2O_3 为基体，添加 TiC、ZrO_2、SiC 晶须，主要用于铸铁的高速切削，包括铸铁的粗加工和湿式切削。图 2.1-2 所示为在日本受到推广的工具材料切削条件，Si_3N_4 系材料优于超硬合金。

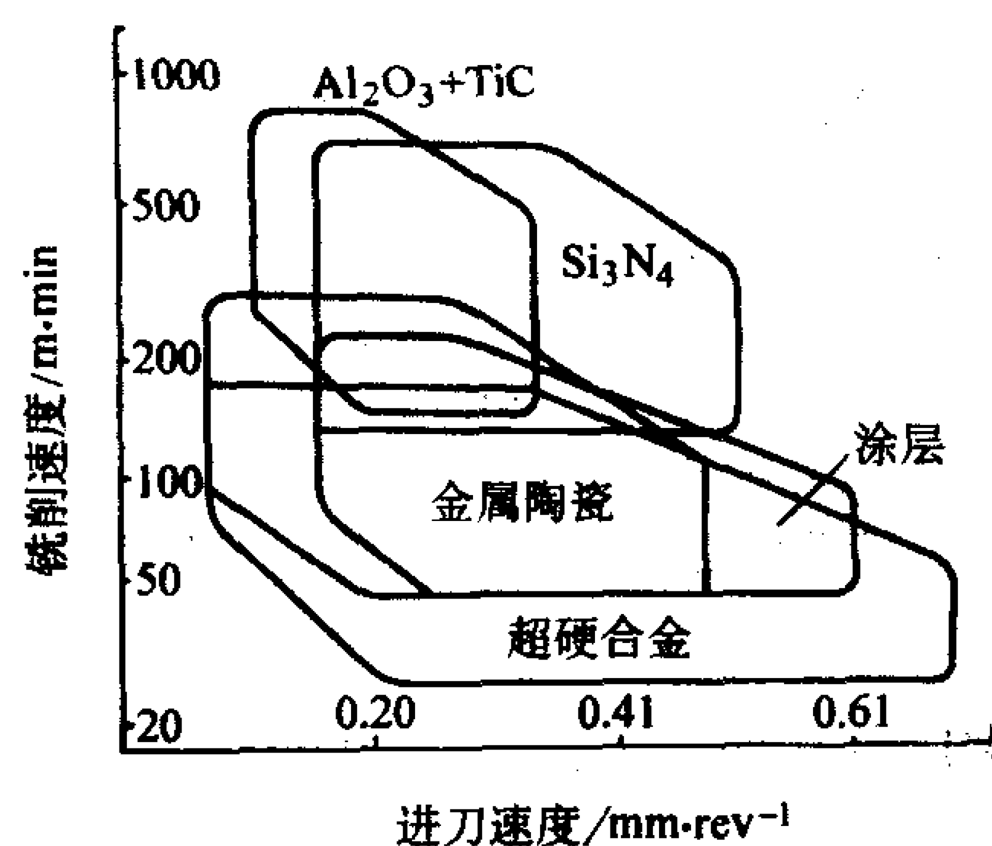


图 2.1-2 各种工具的切削条件

回收废热的高温热交换器是高温结构陶瓷独具特色的一个重要应用。通常，金属热交换器只可在1 100℃ 以下的温度使用，燃料节省率仅为 20% ~ 30%，而陶瓷热交换器如典型的 SiC，工作温度可提高到 1 370℃，燃料节省率可高达 50%，这是结构陶瓷的诱人之处。

用于机械、化工等方面的耐磨损、耐腐蚀部件，例如各种工况条件下使用的陶瓷密封、轴承、内衬等也是结构陶瓷应用的重要领域。

2.3 在节约资源和节约能源技术方面的作用

结构陶瓷取代金属材料，尤其是镍、钴等战略金属，在 20 世纪 80 年代初兴起的陶瓷热中已充分体现。对结构陶瓷的主要组分分析表明，组成结构陶瓷的主要元素绝大多数为地球上的富有元素。

开发具有战略意义的先进能源和节能、储能技术是我国长期能源可持续发展的关键之一。节约能源的作用等于增加了能源供应，是一种特殊形式的战略“能源”，还能减少污染物排放，降低生产成本。显然，结构陶瓷在提高燃气轮机效率和发展核能等方面前景诱人。

美国自 20 世纪 70 年代开始进行结构陶瓷在高温燃气轮机中应用的开发工作，前 20 年的研究基本处于可行性探索阶段，最近 10 年才取得实质性进展，目前正在进行商业化运作。欧洲于 1974 ~ 1984 年开始研发小型汽车用陶瓷涡轮增压透平机，1993 ~ 1997 年研究 60 kW 高速电力汽车用陶瓷涡轮增压透平机（AGATA 计划），目前正在进行 AGATA-II 研究计划。日本于 1991 ~ 1997 年集中进行 100 kW 汽车用陶瓷涡轮增压透平机的研究开发工作，入口燃气温度 1 350℃，NO_x 排放量低于 120×10^{-6}；同时，1988 ~ 1998 年进行了 300 kW 陶瓷高温燃气轮机的研究开发。至今为止，日本在陶瓷高温燃气轮机的研究开发方面最为成功，燃气入口温度为 1 350℃，废气排放低于国际标准，热机效率达 42.1%，并在 1 200℃成功试运行了 1 000 h，下一步目标是 8 000 kW 级陶瓷高温燃气轮机的研制。

2.4 对巩固国防、发展军用技术的作用

国防工业、军用技术是高新技术的主要推动者和使用者。在武器和军用技术的发展中，高温结构陶瓷起到举足轻重、不可替代的作用，往往成为发展军用技术的支撑材料和先导材料。例如，未来可重复使用的空间飞行器将采用尖锐的鼻锥帽和翼前缘技术，根据不同的热环境，NASA 有关实验室分别采用 ZrB_2/SiC、ZrB_2/SiC 和 HfB_2/SiC 材料，显示了以 HfB_2、和 ZrB_2 为主体的一类超高温结构材料作为大气层中高超声速飞行器热防护系统材料的应用前景，促进了远程导弹更远的射程、更大的机动性和更精确的打击能力的实现。

3 结构陶瓷的发展趋势

结构陶瓷的致命缺点是脆性、低可靠性和低重复性。经过几十年的研究，尤其是 20 世纪 70 年代开展的增韧氧化锆陶瓷的研究，取得了突破性进展。纵观结构陶瓷研发现状，其发展趋势如下。

1）多相复合陶瓷　近十年来，结构陶瓷的研究和开发已从原先倾向于单相和高纯的特征向多相复合的方向发展，这一方向促进和得益于陶瓷纤维和晶须的开发；另一方面是新工艺技术的开发，如原位生长、自蔓延合成，促进了陶瓷基复合材料的开发。

2）纳米陶瓷　自 20 世纪 80 年代以来，随着纳米科技的发展和纳米陶瓷超塑性的发现，纳米陶瓷作为克服陶瓷材料脆性的潜在手段而备受关注。但是由于受高温烧结时晶粒生长的制约，制备真正意义上的纳米陶瓷存在极大的困难。

3）材料的裁剪和设计　随着陶瓷科学的进展，结构陶瓷的研究已开始摆脱以往经验式研究为主导的方式，而步入按使用和性能上的要求对材料进行裁剪和设计。

编写：潘振甦（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第 2 章　结构陶瓷材料的制备科学

1　制备科学的内涵及其重要性

早在 20 世纪 60 年代，美国材料顾问委员会对材料制备领域进行了调研，调研所得的重要结论是："为了实现具有均匀性和重复性的无缺陷显微结构，提高可靠性，陶瓷制备科学是必需的。"先进陶瓷材料是凝聚态物理、固态化学、结晶化学、胶体化学等多学科交叉的边缘学科，内涵十分丰富，主要包含材料的合成与制备、组成与结构、性能和使用效能四方面，它们之间存在强烈的相互依赖关系，从而构成了先进陶瓷材料科学与工程四面体的四个组元（见图 2.2-1）。其中，材料的组成和结构是材料的基本表征，一方面它是特定的合成与制备条件的产物，另一方面又是决定材料性能和使用效能的内在因素，因而在四个组元中占据独特的承前启后的地位，并起着指导性的作用。了解结构陶瓷的组成与结构及其同合成与制备之间、性能和使用效能之间的内在联系，是结构陶瓷制备科学的重要性所在。

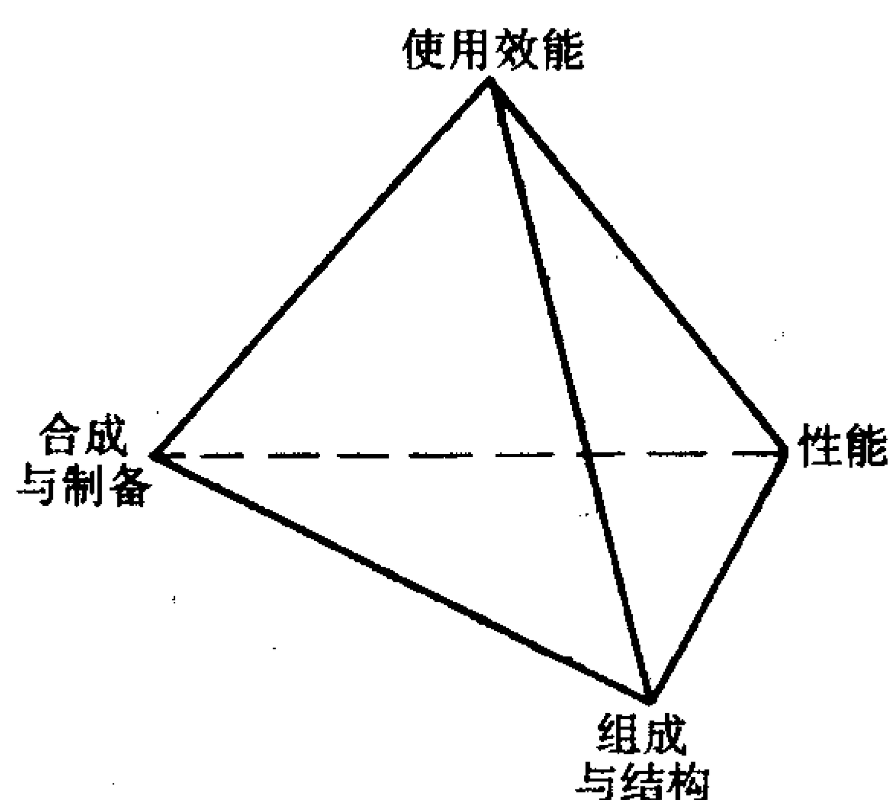


图 2.2-1　构成先进陶瓷材料科学与工程四面体的四个组元

本章着重对结构陶瓷的制备过程（包括粉末制备、成形和高温烧结三个过程）中每个过程具有共性的和最新的制备过程加以阐明并结合实例进行说明，以引起广大读者对先进结构陶瓷材料的制备科学的重视。

2　超微粉体的制备方法

结构陶瓷材料是由晶粒和晶界组成的多晶体，超微粉体（包括纳米粉体）的合成是制备高性能结构陶瓷材料首先面临的问题。表 2.2-1 汇总了超微粉体的制备方法，其中绝大多数涉及化学问题，但是要得到少团聚或无团聚的粉体不是一件十分容易的事，规模化生产则难度更大。这是包括组成、晶相、纯度、粒径以及分布等多种性能的综合考虑。

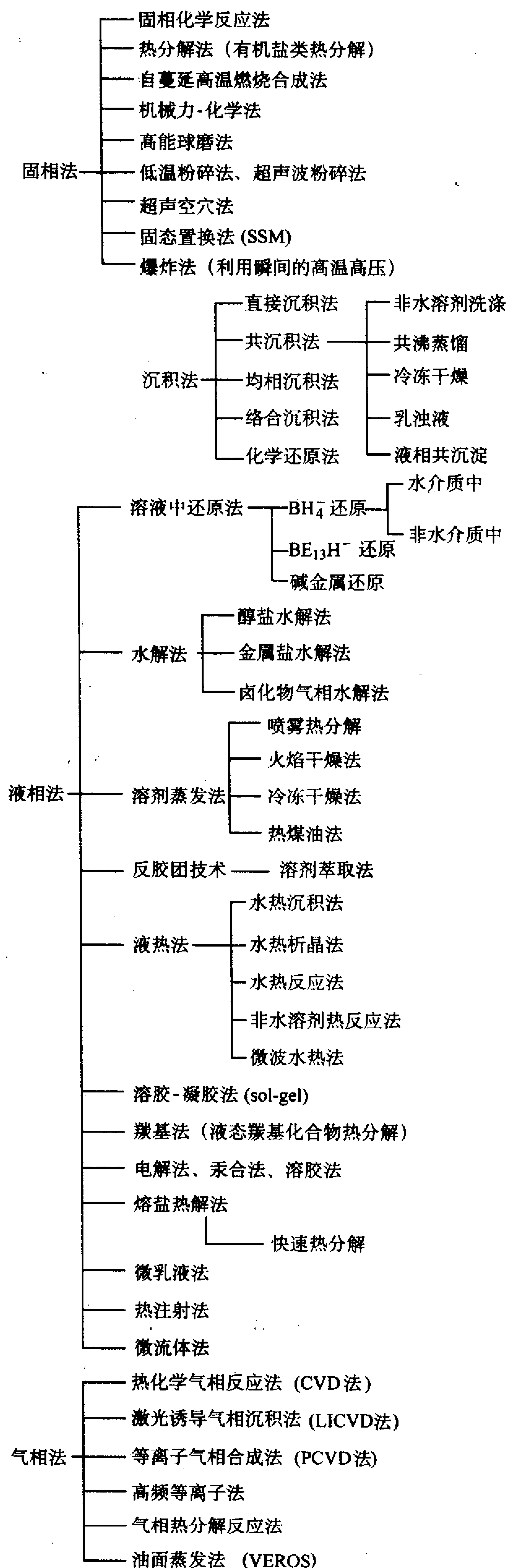
2.1　固态法制备超微粉体

这是一类从固体原料经物理或化学反应过程从固相中形成超微粉体的方法，它具有低成本的特点，但存在如何纯化提高品质的问题，重点研究内容是：固相反应法制备基础；机械力－化学法（MC）制备技术；超微粉体的分离纯化及技术。从表 2.2-1 可看出它包括固相化学反应法、热分解法、自蔓延高温燃烧合成法、机械力－化学法、高能球磨法、固态置换法、爆炸法、超声波粉碎法等，但主要是前面三种。

（1）固相化学反应法

高温下使两种或两种以上金属氧化物或盐类的混合物发生反应而制备粉体的一种方法。可分为以下两种类型。

表 2.2-1　超微粉体合成的有关方法



固相法	固相化学反应法		
	热分解法（有机盐类热分解）		
	自蔓延高温燃烧合成法		
	机械力-化学法		
	高能球磨法		
	低温粉碎法、超声波粉碎法		
	超声空穴法		
	固态置换法 (SSM)		
	爆炸法（利用瞬间的高温高压）		
沉积法	直接沉积法		
	共沉积法	非水溶剂洗涤	
		共沸蒸馏	
		冷冻干燥	
		乳浊液	
		液相共沉淀	
	均相沉积法		
	络合沉积法		
	化学还原法		
液相法	溶液中还原法	BH_4^- 还原	水介质中
			非水介质中
		$BE_{13}H^-$ 还原	
		碱金属还原	
	水解法	醇盐水解法	
		金属盐水解法	
		卤化物气相水解法	
	溶剂蒸发法	喷雾热分解	
		火焰干燥法	
		冷冻干燥法	
		热煤油法	
	反胶团技术	溶剂萃取法	
	液热法	水热沉积法	
		水热析晶法	
		水热反应法	
		非水溶剂热反应法	
		微波水热法	
	溶胶-凝胶法 (sol-gel)		
	羰基法（液态羰基化合物热分解）		
	电解法、汞合法、溶胶法		
	熔盐热解法	快速热分解	
	微乳液法		
	热注射法		
	微流体法		
气相法	热化学气相反应法（CVD 法）		
	激光诱导气相沉积法 (LICVD法)		
	等离子气相合成法（PCVD法）		
	高频等离子法		
	气相热分解反应法		
	油面蒸发法 （VEROS)		

类型Ⅰ：$A(s) + B(s) \longrightarrow C(s)$

类型Ⅱ：$A(s) + B(s) \longrightarrow C(s) + D(g)$

用该方法制备的陶瓷粉体早在19世纪就已出现，典型例子是 $SiO_2 + 2C \rightarrow SiC + CO_2$（g），而近几年来，有很多关于制备单相 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 粉体的报道。

在20世纪80年代曾用 SiO_2、Al_2O_3 在 N_2 或 Ar 气氛中与碳直接反应合成制备了高纯超细 Si_3N_4、Al_2O_3 和 SiC 粉末，研究了 SiO_2/C、Al_2O_3/C 重量比例、反应温度和时间、气氛及添加物对合成粉末的影响，所制得的粉末具有粒径分布狭窄和低杂质浓度的特点。以 Si_3N_4 粉末的固相化学反应为例：



$$3SiO_2(s) + C(g) = Si_3N_4(g) + CO(g) \qquad (2.2\text{-}1)$$

该反应方程式实际上是分四步完成的：

① 首先生成一氧化硅：



$$SiO_2(s) + C(g) = SiO(g) + CO(g) \qquad (2.2\text{-}2)$$

② 生成的 CO（g）与 SiO_2（s）反应，亦生成 SiO：



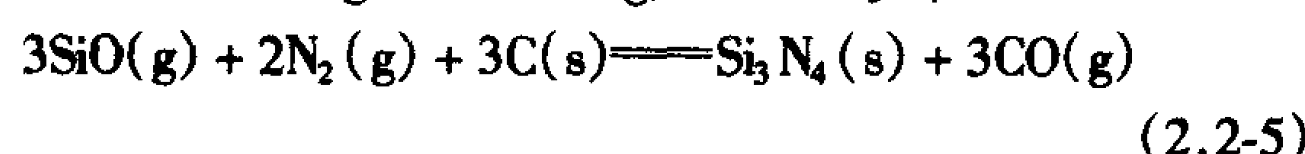
$$SiO_2(s) + CO(g) = SiO(g) + CO_2(g) \qquad (2.2\text{-}3)$$

③ 生成的 CO_2 又与 C（s）反应生成一氧化碳，进一步促进反应进行：

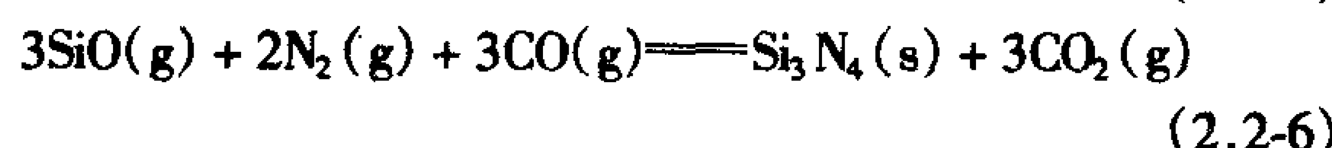


$$CO_2(g) + C(s) = 2CO(g) \qquad (2.2\text{-}4)$$

④ 生成的 CO（g）和 SiO（g）生成 Si_3N_4：



$$3SiO(g) + 2N_2(g) + 3C(s) = Si_3N_4(s) + 3CO(g) \qquad (2.2\text{-}5)$$



$$3SiO(g) + 2N_2(g) + 3CO(g) = Si_3N_4(s) + 3CO_2(g) \qquad (2.2\text{-}6)$$

美国Dow化学公司，采用碳热还原固相反应工艺制备出高质量、低价位的 Si_3N_4 粉料。表2.2-2为Dow化学公司生产的 Si_3N_4 粉末的主要物性，表2.2-3为Allied Signal GS-44粉料烧结后的主要物性。

表2.2-2 Dow化学公司生产的 Si_3N_4 粉物性

	Oak Ridge 使用指标	Allied Singal 使用指标	Contract Goals 合同指标
O_2 的质量分数/%	1.80	1.68	<2.5
C的质量分数/%	0.48	0.46	<0.6
Ca/μg·g^{-1}	67	65	<1 000
Fe/μg·g^{-1}	33	26	<2 000
Al/μg·g^{-1}	112	nd（50）	<1 300
Mg/μg·g^{-1}	nd（100）	nd（100）	<50
K/μg·g^{-1}	nd（5）	nd（5）	<10
Cl/μg·g^{-1}	nd（10）	nd（10）	<100
F/μg·g^{-1}	nd（10）	nd（10）	<100
比表面积/m^{2}g^{-1}	10.0	10.4	5~20
中位粒径/μm	0.78	0.28	<0.80

表2.2-3 Allied Signal GS-44的物性

性能强度	GS-44（Dow粉料）	GS-44（标准）①
室温	1 008	1 050
900℃	917	715
1 000℃	684	655
Weibull模数	20.5	20~35
断裂韧性/MPa	7.25	8.25

① 文献数值。

（2）热分解法

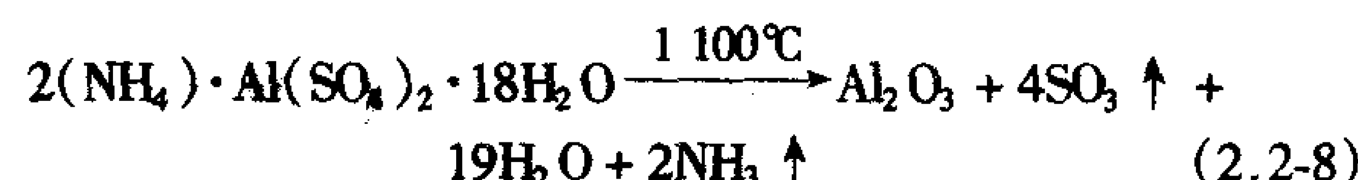
它是加热分解氢氧化物、草酸盐、硫酸盐、碳酸盐中的一种而生成氧化物固体粉料的方法。通常可按式（2.2-7）进行：



$$A(s) = B(s) + C(g) \qquad (2.2\text{-}7)$$

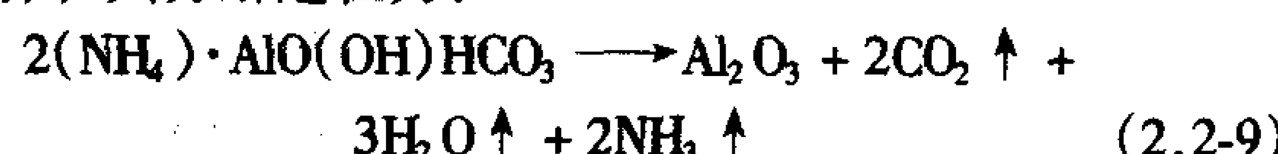
所述的热分解分两步进行，先在固相A中生成新相B的核，然后新相B核生长。通常，热分解率与时间的关系呈现S形曲线。

典型的热分解法制备结构陶瓷超微粉体是用硫酸铝铵制备高纯度 Al_2O_3 粉体，其分解过程为：



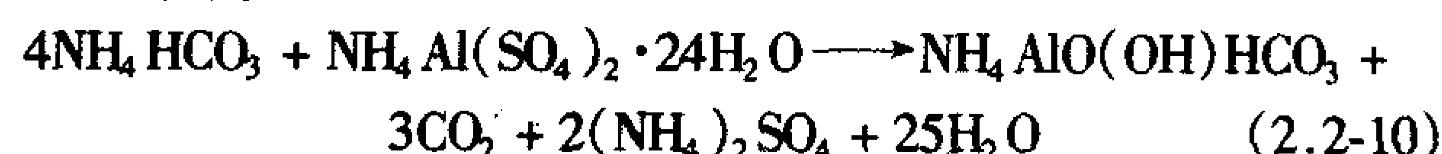
$$2(NH_4)\cdot Al(SO_4)_2\cdot 18H_2O \xrightarrow{1\,100℃} Al_2O_3 + 4SO_3\uparrow + 19H_2O + 2NH_3\uparrow \qquad (2.2\text{-}8)$$

其不足之处是分解过程有大量 SO_3 有害气体，污染环境。为此，李继光等报道了用碳酸铝铵热分解制备 α-Al_2O_3 超细粉体，其分解过程为：



$$2(NH_4)\cdot AlO(OH)HCO_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2CO_2\uparrow + 3H_2O\uparrow + 2NH_3\uparrow \qquad (2.2\text{-}9)$$

调节工艺参数，使获得的 α-Al_2O_3 粉体具有良好的烧结活性。碳酸铝铵是将硫酸铝铵溶液在室温下以一定的速度（<1.2 L/h）滴入剧烈搅拌的碳酸氢铵溶液中生成的，化学反应过程为：



$$4NH_4HCO_3 + NH_4Al(SO_4)_2\cdot 24H_2O \longrightarrow NH_4AlO(OH)HCO_3 + 3CO_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + 25H_2O \qquad (2.2\text{-}10)$$

生成的碳酸铝铵升温过程中的相变过程为碳酸铝铵→无定形 Al_2O_3→θ-Al_2O_3→α-Al_2O_3（见图2.2-2）。θ-Al_2O_3 的生成温度为800℃，α-Al_2O_3 开始形成的温度为1 050℃，经1 100℃、1 h煅烧，碳酸铝铵可完全转化为 α-Al_2O_3。

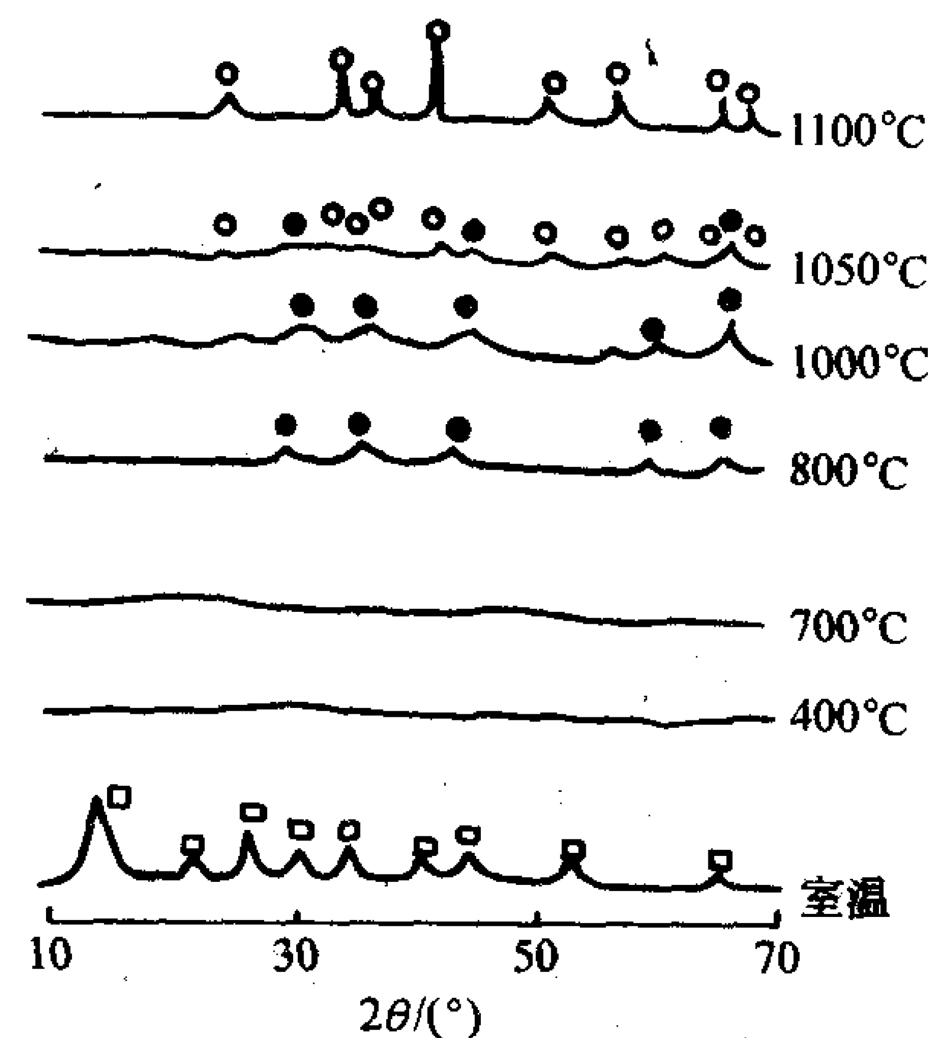


图2.2-2 碳酸铝铵的相变过程

∘ α-Al_2O_3； • θ-Al_2O_3； — 无定形 Al_2O_3

（3）自蔓延高温燃烧合成

又称SHS法，是利用物质反应热的自传导作用，使不同的物质之间发生化学反应，在极短的瞬间形成化合物的一种高温合成方法。根据燃烧波蔓延方式，可分为稳态燃烧和非稳态燃烧两种。燃烧合成的基本要素是：利用化学反应自身放热，完全（或部分）不需要外热源；通过快速自动波燃烧的自维持反应得到所需成分和结构的产物；通过热的释放和传输速度来控制过程的速度、温度、转化率和产物的成分及结构。早期的工作可追溯到19世纪。1967年，前苏联科学院化学物理研究所宏观动力学研究室的研究员在研究钛和硼的混合粉坯块的燃烧时，发现"固体火焰"，后又发现许多金属和非金属反应形成难熔化合物时均有强烈放热。1972年，该所建立了年产10~20 t难熔化合物粉末（TiC、TiB_2、

BN、$MoSi_2$ 等）的 SHS 中试装置。国内在 20 世纪 70 年代，利用 Mo-Si 的放热反应制备了 $MoSi_2$ 粉末；20 世纪 80 年代中后期，西北有色金属研究院、北京科技大学、中国科学院上海硅酸盐研究所相继开展 SHS 研究并取得了一定进展。例如，陈卫武、程一兵等利用冶金炉渣或石灰石或粉煤灰工业废料或廉价天然矿物为原料，通过添加金属硅粉、铝粉以及少量晶种，以 α-Sialon 的通式 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ 中的 x、m、n 值作为设计赛隆陶瓷的主要参数（当 M 为 Nd、Sm、Gd、Dy、Y 和 Yb 时，$0.33 < x < 0.67$，$m = 3x$，$m = 2n$；当 M 为 Ca 时，$0.4 < x < 1.4$，$m = 2n = 2x$），原料球磨烘干后，经高温自蔓延燃烧合成工艺合成再经过处理得到单相α-Sialon 粉料。自蔓延工艺是将混合均匀的原料置于高温自蔓延炉内，先抽真空再通入压力为 3 ~ 10 MPa 的氮气，通电点燃原料合成；钨丝与导线相连，合成后的单相柱状 α-Sialon 块体经球磨等处理得到单相 α-Sialon 粉料，在1 600 ~ 1 800℃无压烧结，密度可达 3.07 g/cm³，硬度为 15.53 GPa，且具有比常用方法制成的热压 Si_3N_4 和反应烧结 SiC 更好的耐冲刷性能。又如彭桂花、江国健等采用本方法合成了氮化硅镁（$MgSiN_2$）粉体。$MgSiN_2$ 与 AlN 具有十分相似的结构，具有较高的理论热导率、较低的介电常数，具备作为陶瓷基片的基本条件。到目前为止，虽然报道了高温直接氮化法、碳热还原等方法进行制备 $MgSiN_2$，但共同的缺点是生产周期长、需消耗较多的能源且工艺过程复杂。彭桂花等提供了一种可规模化合成高性能 $MgSiN_2$ 的方法，其特征在于：以 α-Si_3N_4 粉末和镁粉为原料，加入或不加入卤化铵添加剂，按 Si_3N_4 和 Mg 的摩尔比为（3.0 ~ 4.0）:1 均匀混合；混合均匀的反应混合物，以粉末形式按 0.65 ~ 1.28 g/m³ 的松装密度装入碳毡制的容器中（见图 2.2-3），然后在高压容器中进行自蔓延高压合成，反应气体压力为 1 ~ 10 MPa，反应时间为 2 ~ 10 min，合成后自然冷却。

所使用的卤化铵添加剂为氯化铵或氟化铵，或为这两种卤化铵的混合物，两者质量比为 1:1；卤化铵的加入量为 α-SiN_4 和 Mg 总量的 2% ~ 10%（质量分数）。所使用的碳毡制的容器如图 2.2-3 所示。合成的 $MgSiN_2$ 氧含量低于 0.5%，适用于制备高强度、高热导率的 Si_3N_4 和 AlN 陶瓷基板材料以及电子封装材料的添加剂。

图 2.2-4 所示为自蔓延高温合成 $MgSiN_2$ XRD 图。

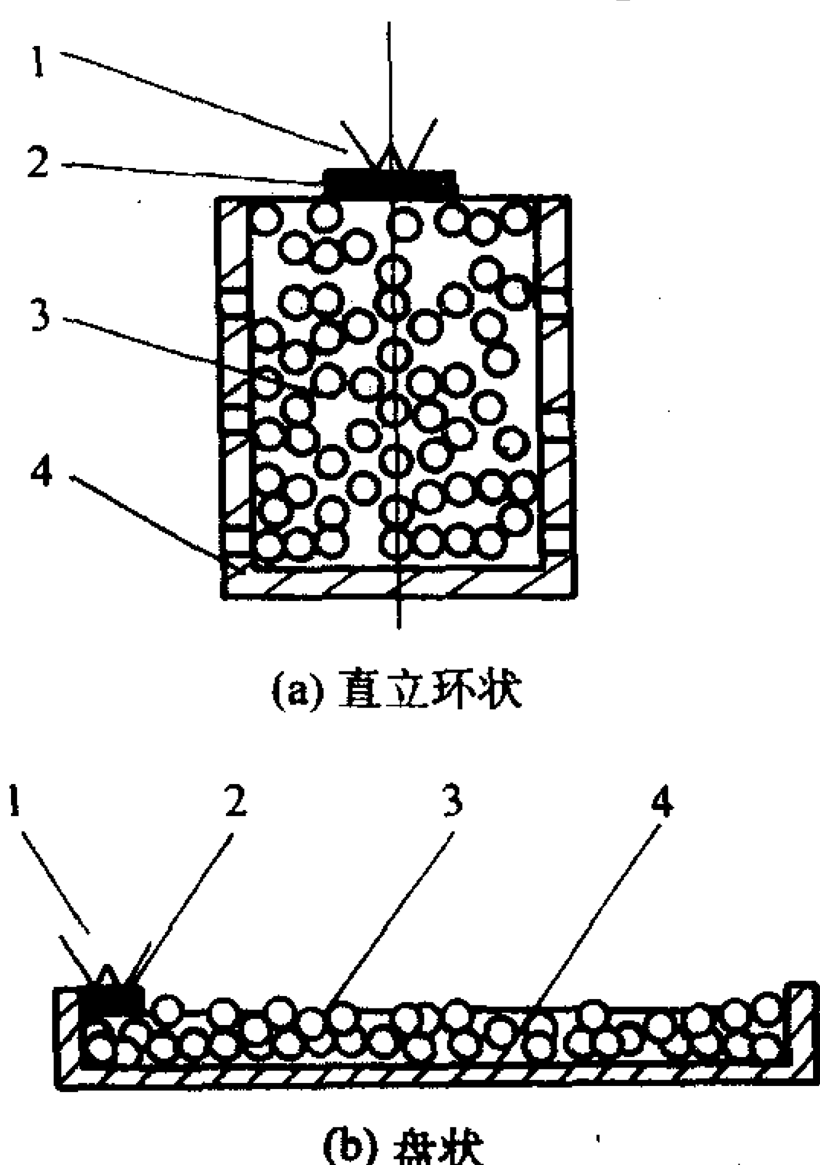


图 2.2-3 自蔓延高温燃烧合成常用的两种容器

1—钨丝发热体；2—点火剂；3—反应物；4—碳毡容器

本方法还适用于制备复合粉体。复旦大学于志强、杨振国采用本方法合成了 ZrB_2-Al_2O_3 复合粉体，其制备工艺过程如图 2.2-5 所示。选用的原料为：B_2C_3 的纯度 99.8%（质量分数），粒径为 200 μm；ZrO_2 的纯度 > 99%（质量分数），粒径 < 75 μm；金属铝粉的纯度 > 99%（质量分数），粒径 < 75 μm。

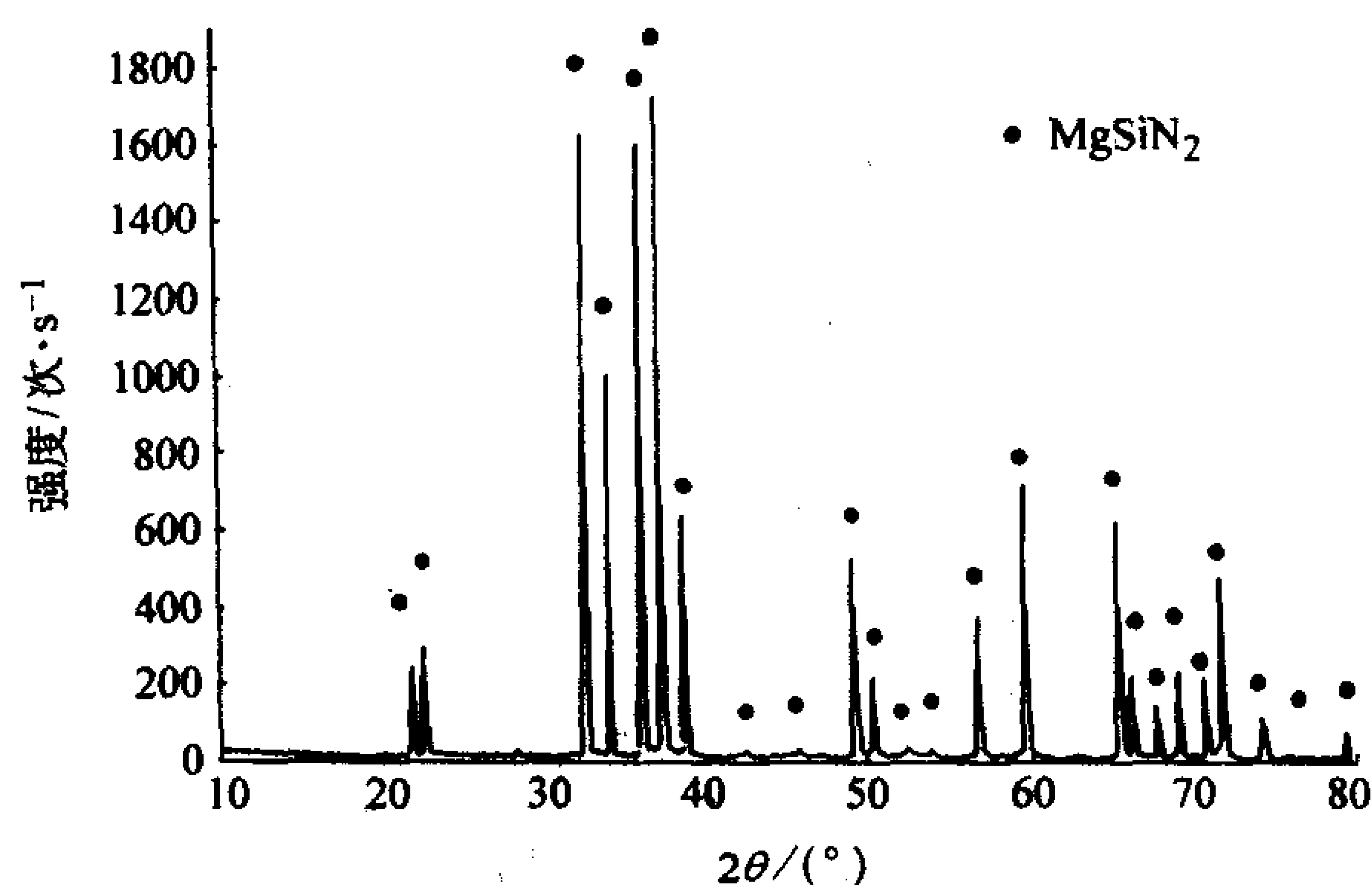


图 2.2-4 自蔓延高温合成 $MgSiN_2$ XRD 图

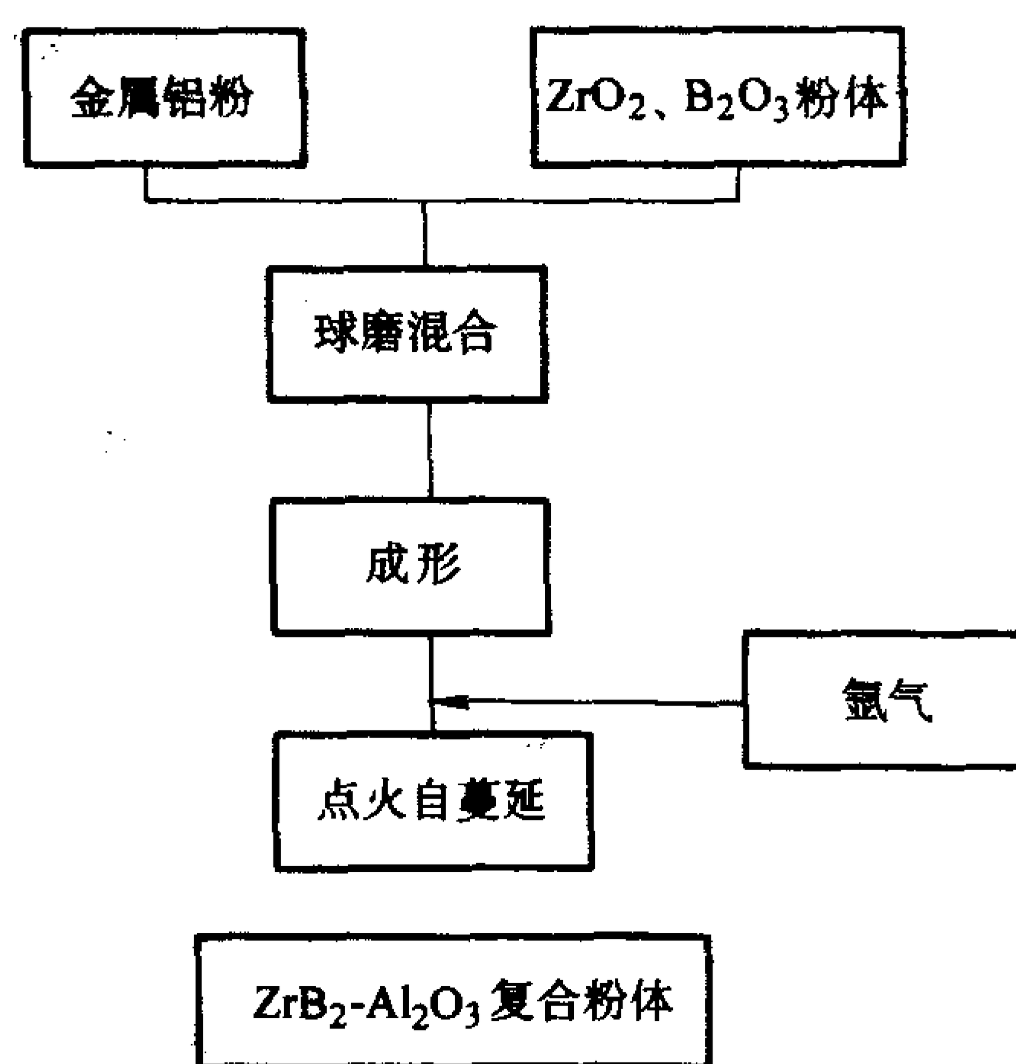


图 2.2-5 ZrB_2-Al_2O_3 复合粉体制备的工艺过程

按还原合成化学反应方程的化学计量配料：



$$3ZrO_2 + 3B_2O_3 + 10Al \longrightarrow 3ZrB_2 + 5Al_2O_3$$

由燃烧合成的复合粉体的 XRD 图（见图 2.2-6）可知，ZrB_2 和 Al_2O_3 的衍射峰同时出现，另外在小角区域内还出现了 ZrO_2 的衍射峰。但是，ZrO_2 和 Al_2O_3 的衍射峰均明显高于 ZrO_2 的衍射峰，这说明在复合粉体中 ZrO_2 和 Al_2O_3 的含量要远高于 ZrO_2 的含量，ZrO_2 和 Al_2O_3 作为主晶相存在于合成粉体中。存在极少量的 ZrO_2 可能是未能参与反应的 ZrO_2。作者研究和解释了粉体合成过程：原料粉体表面水分的蒸发→B_2O_3 的熔化→B_2O_3(l) + 2Al (s) ══ 2B + Al_2O_3→Al 熔化→$3ZrO_2 + 4Al$ ══ $3Zr + 2Al_2O_3$→Zr + 2B→ZrB_2。ZrB_2-Al_2O_3 复合粉体具有良好的界面结合性能。所制备的复合粉体颗粒粒径分布较窄，粉体中质量分数为 80%的颗粒粒径在 3 ~ 5 μm 之间。

2.2 液相法制备超微粉体

液相法是指溶质通过物理或化学过程从液相中析出或聚集成纳米尺度或微米尺度材料的过程。由表 2.2-1 可知，液相法包含的内容最多，主要方法有化学沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法、水热法、超临界液体法等。重要研究内容有：①制备工艺与超微粉体结构（粒径分布、形貌、晶相等）和性能之间的关系；②材料结构和性能可控的制备新工艺、新原理和新技术；③超微粉体的分离、分散以及团聚等方面。本节拟从制备超微粉体的主要方法进行阐述。

（1）溶胶-凝胶法

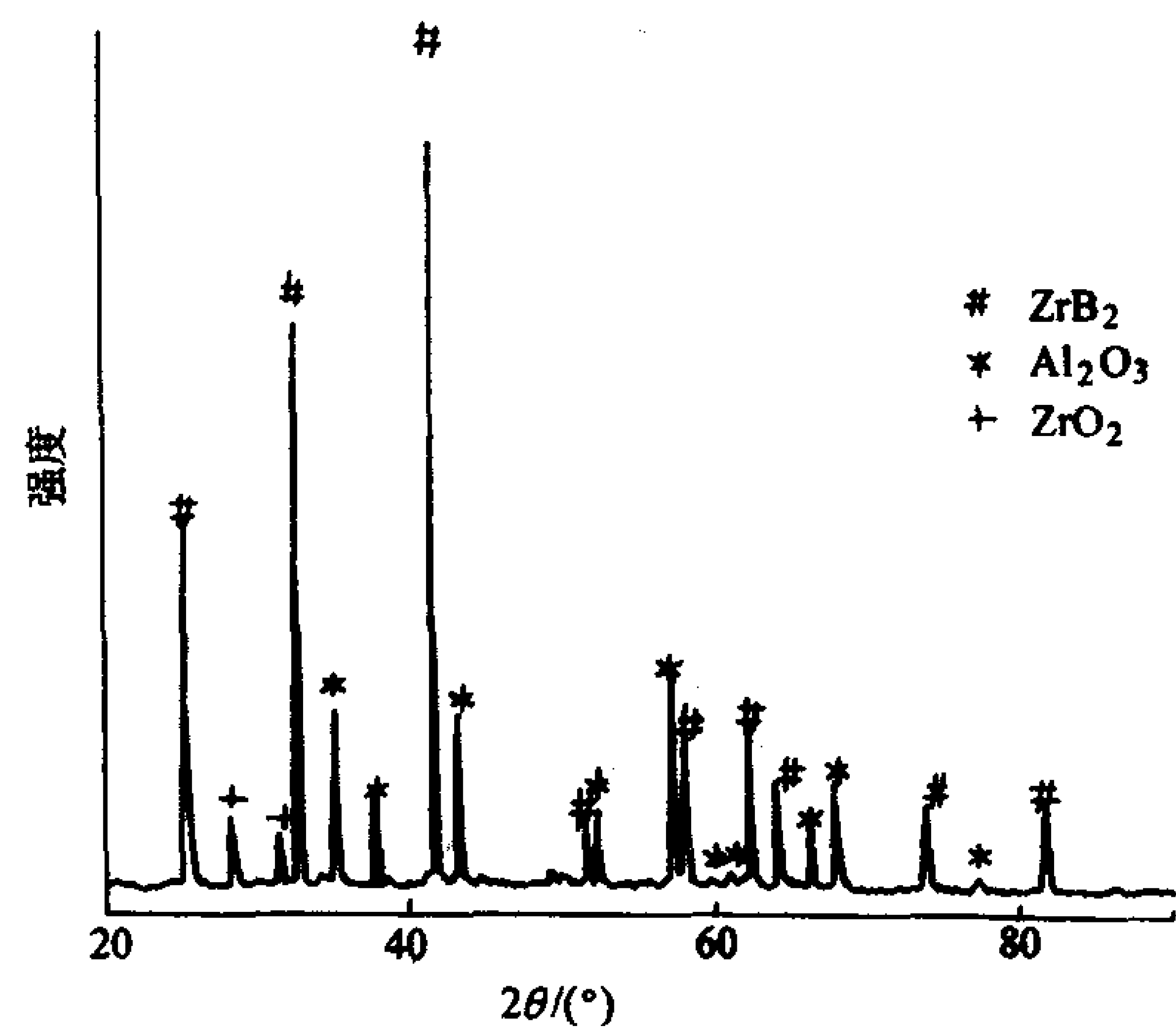


图 2.2-6　ZrB_2-Al_2O_3 复合粉体的 XRD 图

又称 sol-gel 法，是一种采用胶体化学原理制备超微粉体的方法，制备时采用适当的无机盐或有机盐配制成溶液，然后加入能使之成核、凝胶化的溶液，控制其凝胶化过程即可制得球形或接近球形颗粒的凝胶体，经一定温度煅烧分解得到所需的粉体，具有化学组成均匀性好、纯度高、超微性（凝胶颗粒一般小于 0.1 μm）、易烧结的特点。其基本工艺过程一般包括：金属醇盐、金属无机盐或金属有机盐水解→sol-gel→干燥、煅烧→超微粉体。表 2.2-4 和表 2.2-5 分别列举了若干代表性的金属无机盐、金属有机盐和金属醇盐。

表 2.2-4　溶胶的起始原料种类

金属无机盐		金属有机盐	
硝酸盐	$M(NO_3)_n$	金属醇盐	$M(OR)_n$
氯化物	MCl_n		$M(C_3H_7O_2)_n$
氧氯化物	$MOCl_{n-2}$	醋酸盐	$M(C_2H_3O_2)_n$
		草酸盐	$M(C_2O_4)_{n-2}$

注：M 为金属；n 为原子价；R 为烃基。

表 2.2-5　作为 sol-gel 原料的金属醇盐

族	金属	醇盐实例
单金属醇盐		
ⅠA	Li，Na	$LiOCH_3$(固体)，$NaOCH_3$(固体)
ⅠB	Cu	$Cu(OCH_3)_2$(固体)
ⅡA	Ca，Sr，Ba	$Ca(OCH_3)$(固体)，$Sr(OC_2H_3)_2$，$Ba(OC_2H_5)_2$(固体)
ⅡB	Zn	$Zn(OC_2H_3)_2$(固体)
ⅢA	B，Al，Ga	$B(OCH_3)_3$(液体)，$Al(i\text{-}OC_3H_7)_3$(固体)，$Ga(OC_2H_5)_3$(固体)
ⅢB	Y	$Y(OC_4H_9)_3$
ⅣA	Si，Ge	$Si(OC_2H_5)_4$(液体)，$GE(OC_2H_5)_4$(液体)
ⅣB	Pb	$Pb(OC_4H_9)_4$(固体)
ⅤA	P，Sb	$P(OCH_3)$(液体)，$Sb(OC_2H_5)_3$(液体)
ⅤB	V，Ta	$VO(OC_2H_5)_3$(液体)，$Ta(OC_2H_7)_3$(液体)
ⅥB	W	$W(OC_2H_5)_4$(固体)
稀土	La，Nd	$La(OC_2H_7)_3$(固体)，$Nd(OC_2H_5)_3$(固体)
多种醇盐基		
	Si	$Si(OCH_3)_4$(液体)，$Si(OC_2H_5)_4$(液体)，$Si(i\text{-}OC_3H_7)_4$(液)，$Si(i\text{-}OC_4H_9)_4$
	Ti	$Ti(OCH_3)_4$(固体)，$Ti(OC_2H_5)_4$(液体)，$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$(液体)，$Ti(OC_4H_9)_4$(液体)
	Zr	$Zr(OCH_3)_4$(固体)，$Zr(OC_2H_5)_4$(固体)，$Zr(OC_3H_7)_4$(固体)，$Zr(OC_4H_9)_4$(固体)
	Al	$Al(OCH_3)_3$(固体)，$Al(OC_2H_5)_3$(固体)，$Al(i\text{-}OC_3H_7)_3$(固体)，$Al(OC_4H_9)_3$(固体)
双金属醇盐		
	La-Al	$La[Al(iso\text{-}OC_3H_7)_4]_3$
	Mg-Al	$Mg[Al(iso\text{-}OC_3H_7)_4]_2$，$Mg[Al(sec\text{-}OC_4H_9)_4]_2$
	Ni-Al	$Ni[Al(iso\text{-}OC_3H_7)_4]_2$
	Zr-Al	$(C_3H_7O)_2Zr[Al(OC_3H_7)_4]_2$
	Ba-Zr	$Ba[Zr_2(OC_2H_5)_9]_2$

在采用溶胶－凝胶方法制备超微粉体时，必须强调以下两点。

1）溶胶的动力学特性和热力学的不稳定性　组成溶胶的固体质点具有布朗运动特性，即热运动特性。颗粒自发地向低浓度（化学位）区域运动，形成扩散。在重力作用下，胶体颗粒会发生沉积，但由于颗粒尺寸小，扩散作用是以抵抗重力作用而形成具有一定浓度的沉积平衡（称为溶胶的动力学特性）。

另一方面，根据 DLVO 理论，胶体颗粒之间存在引力 f_A 及双电层的静电斥力 f_R，因而总的作用力 $f_总 = f_A + f_R$。当胶体颗粒间有一定距离时，$f_总 > 0$，胶体稳定；当 $f_总 < 0$，引力大于斥力，则胶体颗粒间容易聚合，体系发生聚沉。因

而控制胶体颗粒的运动功能（温度）和电性（电解质种类和浓度）即可控制胶体颗粒间的距离。

所以，胶体溶液既是一个具有一定分散度、动力稳定的多相分散系统，又是一个热力学不稳定的系统，这两个基本特征为陶瓷粉体制备提供了条件。

2）溶胶向凝胶的转化　由于溶胶的浓度一般不低于10%，所以体系中含有大量水，凝胶化过程只是体系失去流动性而体积并未减小或只略为减小，往往可以通过化学的方法，控制溶胶中电解质的浓度迫使颗粒间相互靠近，克服斥力而实现凝胶化。

从20世纪60年代中期开始，已用溶胶-凝胶法制备了多种类型的氧化物陶瓷粉体，较有代表性的有 Y_2O_3（或CaO）、稳定的 ZrO_2、TiO_2、CeO_2、Al_2O_3 等。在制备氧化物时，起始原料通常是金属醇盐。近十多年的工作表明，利用金属有机化合物取代金属醇盐作为起始原料，可以制备出非氧化物如 Si_3N_4、SiC 等超微粉体。例如，Hatakegame 等利用PTES[$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$]和 TEOS[$Si(OC_2H_5)_4$]混合作为起始原料，通过改进工艺，制备出超微 β-SiC 粉体，先是将摩尔分数分别为67%PTES和33%TEOS混合水解，经一系列缩聚反应处理而得到颗粒尺寸在0.9～5 μm 的凝胶粉体，然后在1 500～1 800℃、Ar气氛下热处理而获得了40 nm左右的β-SiC多晶球形体，β-SiC纯度达99.12%；又如向军辉等，以 $TiO(OH)_2$ 溶胶和炭黑为主原料，加入少量OP乳化剂，使炭黑分散均匀，再加入去离子水，使溶胶充分水解而凝胶化，在空气中120～150℃干燥，再在石墨坩埚中于 N_2 气氛下经1 400～1 600℃反应合成Ti（C，N），通过工艺条件控制可获得粒径小于100 nm的超微粉末。

在凝胶化过程中，柠檬酸是较常用的一种胶凝剂，而乙二胺四乙酸（EDTA）因其配位原子多，易形成聚合物，能与大多数金属离子形成稳定的络合物，而且可在碱性溶液中稳定存在，从而大大提高了对金属离子的络合能力，因此以EDTA为凝剂更具优越性。翟永表等用EDTA络合溶胶-凝胶法制备了 Y_2O_3：Eu纳米晶，干凝胶在600℃焙烧2 h，即可制备出单相、基本呈球形、粒径约20 nm的纳米晶。

（2）微乳液法

1）微乳液法的基本概念和原理　微乳液（microemulsion）是由隔开的液相组成的，在当前和将来均具有重要应用前景。它是利用了双亲性物质稳定后得到的水包油或油包水型分散系。双亲性物质通过与油和水形成界面吸附后大大降低了油－水的界面张力，并有助于降低因油－水界面形成后导致的自由能增加。一般说来，微乳是均质、低黏度和热力学稳定的分散体系，并可较长时间贮存。微乳颗粒尺寸在5～100 nm范围中，是多分散的，多分散度随微乳颗粒减小而减小。微乳的物理化学性质与乳浊液（emulsion或macroemulsion）完全不同，乳浊液中的颗粒尺寸要比微乳大得多，因而，乳浊液往往不透明，稳定时间短，实验中难以操作和控制，常需要连续的搅拌来防止体系相分离。选择适合的表面活性剂，通过调节水、油和表面活性剂的组成可以立即得到稳定的微乳。

微乳和反胶束（reverse micells）很类似，反胶束中双亲性分子的极性端对着水核，而非极性端对着油相。水核形成的微池（micro-pool）受体系中自由水含量的影响，反胶束颗粒的尺寸限定在5 nm内，大于5 nm则为微乳。如图2.2-7所示为胶束和微乳的区别和联系。

需要强调的是，形成微乳过程中往往添加一些表面活性剂助剂，较方便的做法是添加低级醇（丁醇、戊醇和己醇等）和胺（丁胺和己胺等），图2.2-7中已用表面活性剂2标

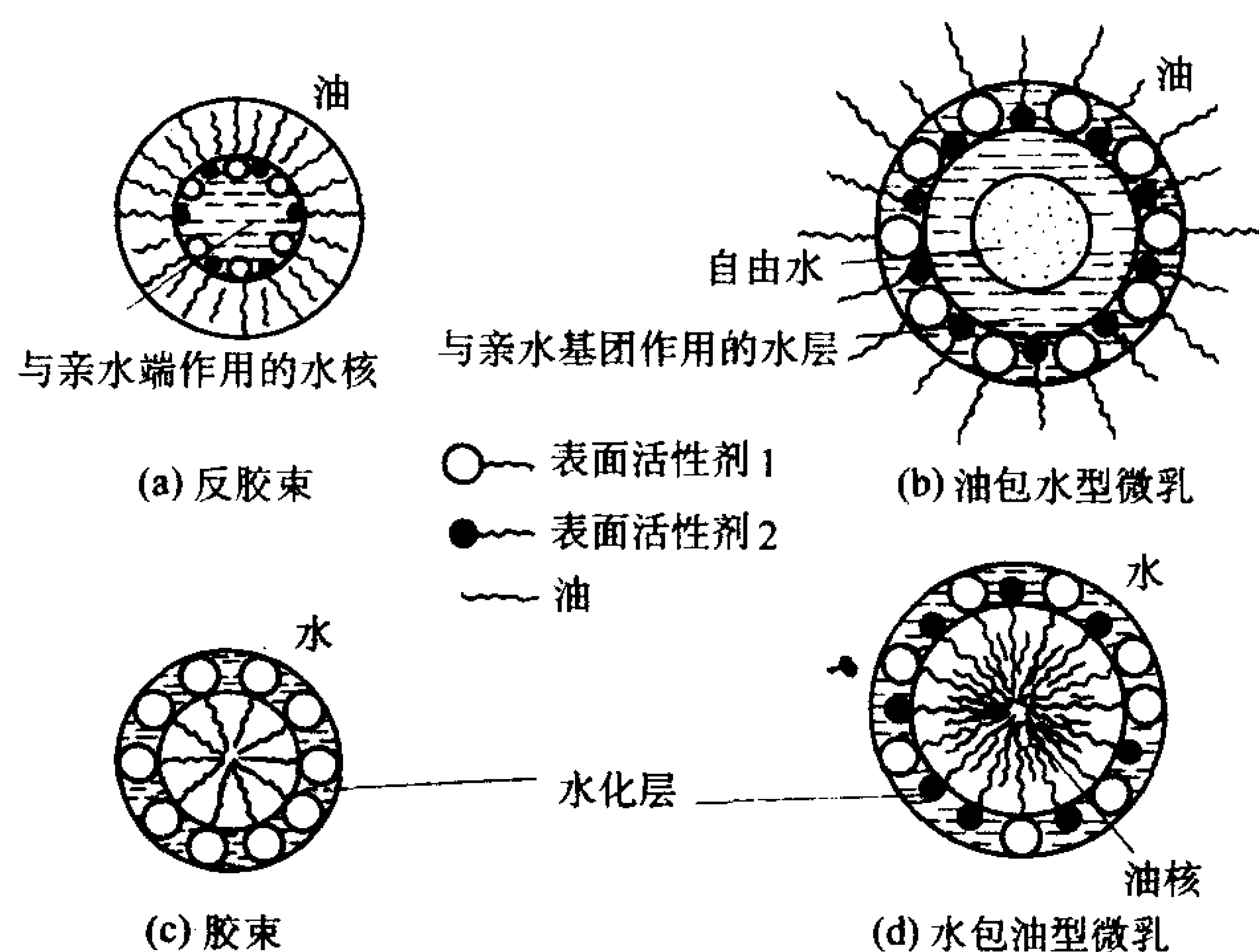


图 2.2-7　微乳、胶束和反胶束的示意图

出。微乳颗粒难以用TEM等手段来观察，但可用动态光散射法（DLS）测定。如图2.2-8所示为水－AOT－己烷体系中，采用DLS法测出的微乳颗粒尺寸分布图，颗粒尺寸在5～100 nm范围内，平均尺寸为20.6 nm。利用微乳特有的结构，可以在油水界面发生化学反应，得到量子尺寸的多种纳米晶。油核和水核既可作为连续提供反应原料的“仓库”，还可作为微反应器，起到限制产物晶粒尺寸的作用。实际的微乳液体系中，往往是多相的，如图2.2-9所示为常见的水－表面活性剂－油的相图，通过调整工艺参数可得到性能优良的微乳液。

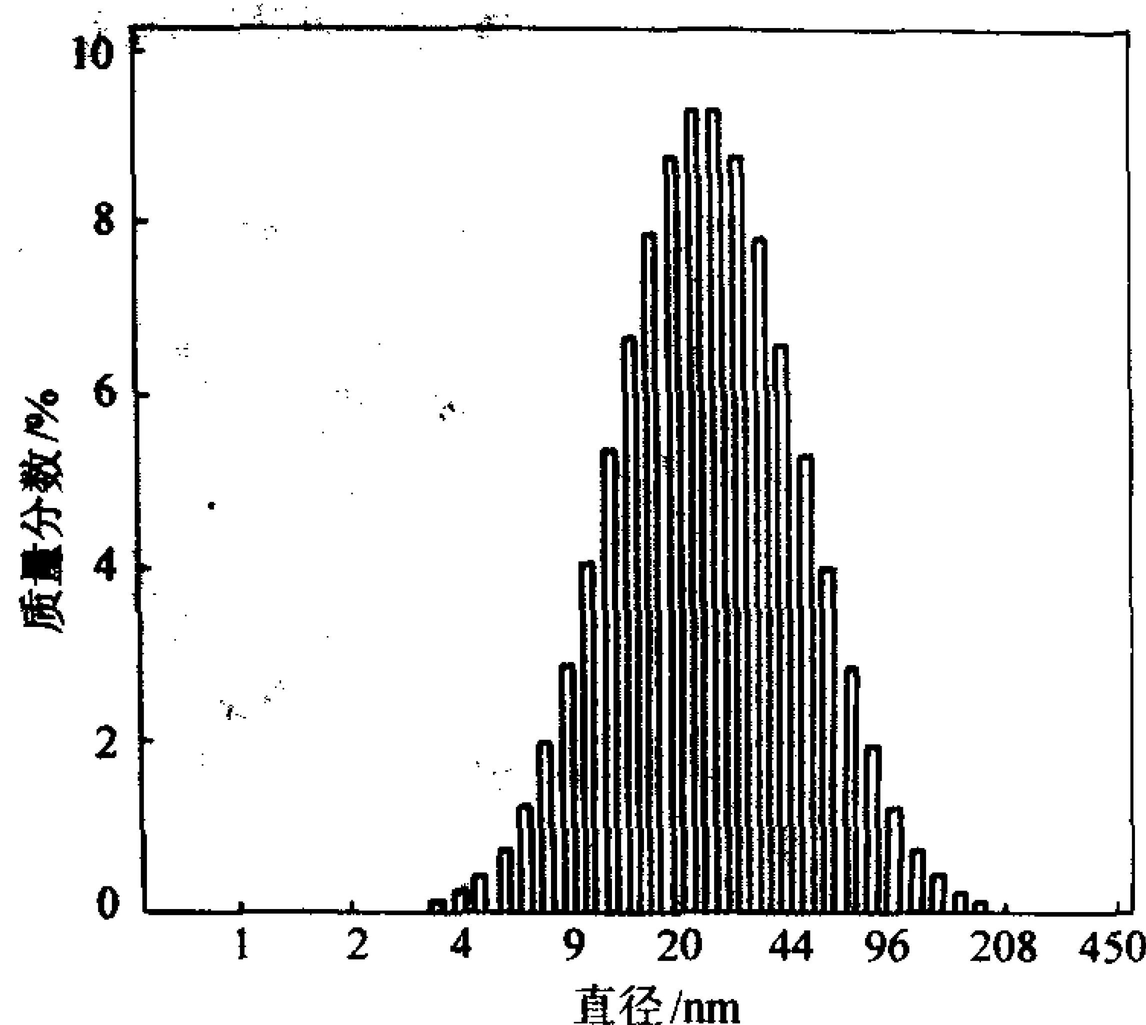


图 2.2-8　采用动态光散射法测出的水-AOT-己烷体系中微乳颗粒尺寸分布图

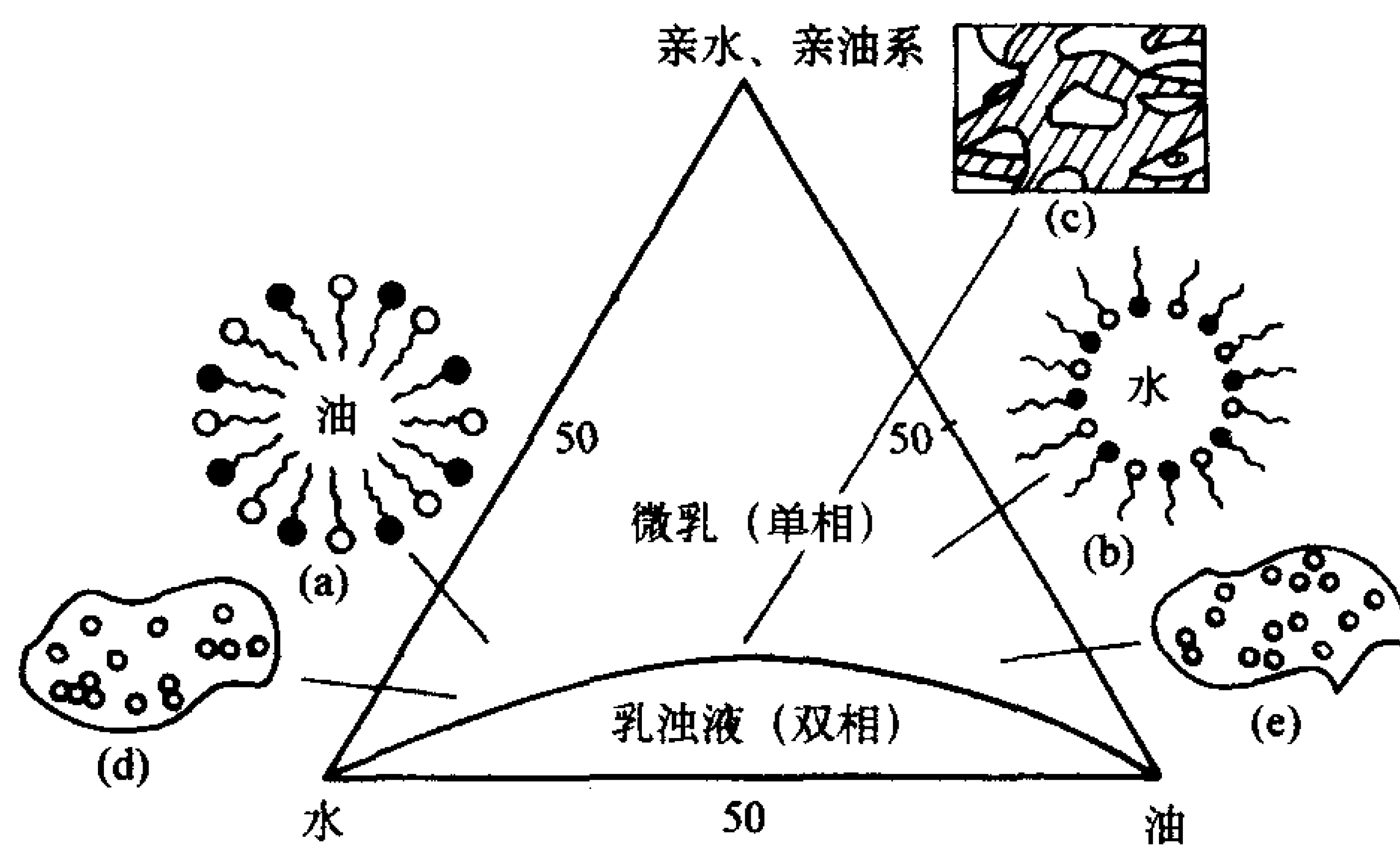


图 2.2-9　水－表面活性剂－油体系的相图

微乳液法制备Ⅱ～Ⅵ族等量子点的报道较多，在这些量子点的当前或将来的应用中，对Ⅱ～Ⅵ族化合物半导体晶粒的分散度和形貌等要求极高，而微乳液法正是实现这一目标的有效手段。微乳液法可用来制备二氧化钛纳米晶和薄膜等，用该方法制备的晶粒尺寸分布窄，形貌较为均一，经较高温度煅烧后，团聚少，这可能与表面活性剂在晶粒表面的吸附有关。

2）微乳液法制备二氧化钛的具体实例

① 微乳液法制备二氧化钛介孔膜　以钛酸丁酯为钛源，以span-80为表面活性剂、异戊醇为表面活性剂助剂，分别以水和环己烷为水相和油相。结果表明，二氧化钛颗粒的大小和水与表面活性剂span-80的比值有关。比值在13.9～55.5范围内时，颗粒尺寸随比值的增大而增大；而比值在55.5～110.9范围内时，情况却完全相反。这种颗粒尺寸均匀的二氧化钛干燥后，可形成二氧化钛膜。由于颗粒均匀，颗粒堆集所成的孔也相对均匀，平均孔径约为16 nm。由于介孔的存在，既有利于反应物扩散到二氧化钛表面又有利于反应产物离开催化剂表面，还使内部的二氧化钛也能参与反应过程（致密的二氧化钛膜仅有表面层起到催化剂作用）。这种介孔膜在催化尤其在光催化方面有较好的应用前景。

② 制备二氧化钛纳米晶　微乳液法可制备近乎纳米尺度单分散的二氧化钛纳米粉体。由于颗粒团聚度低，有效地避免了煅烧过程中晶粒的快速生长。图2.2-10是以钛酸异丙酯为前驱体，在水/NP－5/环己烷微乳液中制备的二氧化钛经烘干、500℃、700℃和900℃煅烧后的扫描电镜照片。在700℃以下主要发生颗粒内的致密化（初始晶粒之间的孔坍塌或消失），700℃以上颗粒间合并，颗粒尺寸变大（见图2.2-10d）。在以醇盐为原料的情况下，是利用醇盐和微乳液中的水缓慢反应得到二氧化钛，干燥后的产品也是非晶的，经400℃以上的温度煅烧可以使其晶化为锐钛矿相，在900℃左右煅烧可转变为锐钛矿相。

以$TiCl_4$或$TiOCl_2$为原料，以氨水为水解促进剂，采用微乳液法同样也可制备二氧化钛纳米晶。将氨水和$TiCl_4$或$TiOCl_2$溶液分别配置成两种微乳，利用这两种微乳间的反应可以获得无定形的二氧化钛，经煅烧后晶化，得到锐钛矿相二氧化钛纳米晶。

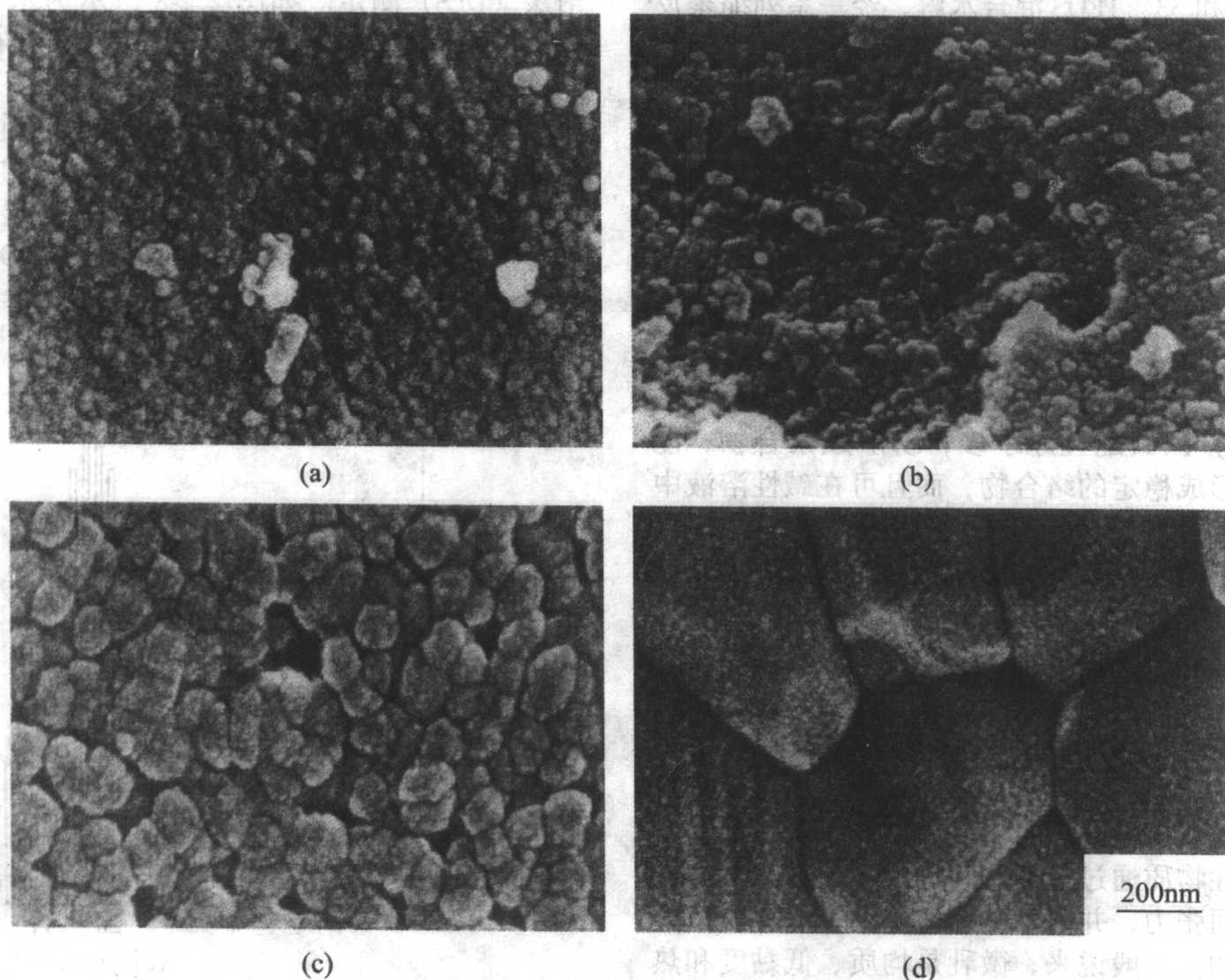


图2.2-10　微乳法制备的二氧化钛（a）煅烧前和经（b）500℃、（c）700℃及（d）900℃煅烧2 h的扫描电镜照片

无机粉体的种类繁多，它们具有各自的特性和不同的用途，这里仅以二氧化钛作为一个例子说明微乳液法的特点。实验已经表明微乳液法可以用来制备多种无机粉体，在后面的章节将对常用的氧化物、氮化物、碳化物等粉体的制备的具体方法做一较详细的介绍。

微乳液制备的氧化物粉体往往是无定形的，要得到多晶的粉体需要焙烧，而焙烧过程中晶粒会长大，粉体会进一步团聚。所以，近来还发展了微乳液水热的方法来制备氧化物粉体。将微乳液放在高压釜中热处理，可以得到多晶的氧化物粉体。前面提到微乳是均质、低黏度和热力学稳定的分散体系，但在受热、有压力的条件下，其是否还能保持微乳的稳定结构是实验中需要研究的一个内容。

（3）热注射法

热注射法是一种制备无机粉体的新方法，具有反应时间短，温度约为200～300℃，产物的结晶度高、晶粒小、晶粒尺寸分布窄以及产物在液相介质中易分散等优点。用热注射法可以制备二氧化钛、钛酸钡以及多种Ⅱ～Ⅳ族半导体。用这种方法制备的粉体可用于太阳能电池、超晶格薄膜，以及多种有机－无机杂化材料，并制成发光和显色器件。

热注射法是一种快速制备高性能无机颗粒的方法。其原理是将金属有机物或金属无机盐分散在耐热的有机溶剂中，待溶剂加热至一定温度，快速注入反应物，在该温度下，金属有机物或无机盐快速反应成核后表面立即被有机分子络合或包裹，由于这些有机分子的包裹，后续的晶粒不能在已经形成的晶核上沉积或生长，只能形成新的晶粒。所涉及的无机纳米颗粒与有机分子表面络合的络合剂主要有TOPO等。同时，热注射法的反应温度与水热法接近，无机晶粒有较快的成核速率。该方法制备的纳米晶粒的结晶度高，具有良好的性能。由于其晶粒尺寸的大小和分布可控，对于物理－化学性能中受晶粒尺寸的大小和分布影响较大的性能，也可通

过控制制备条件来得到不同性能的颗粒。如图2.2-11所示为采用热注射法制备的钛酸钡的TEM照片。但有关用本方法制备结构陶瓷粉料则鲜有报道。

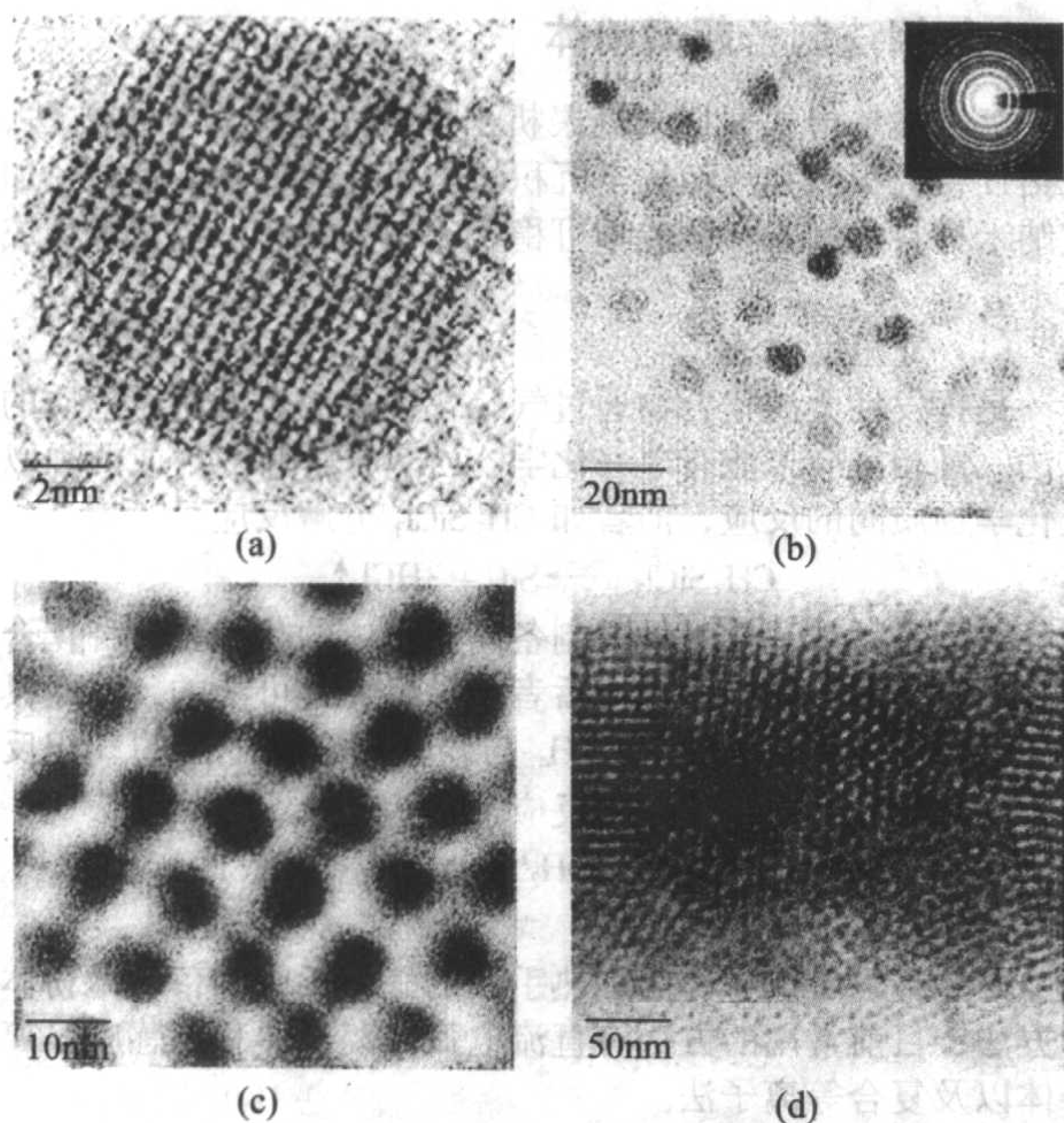


图2.2-11 热注射法制备的钛酸钡的TEM照片

热注射法的缺点是反应物的浓度较低，产率不高，但由于其制备的纳米颗粒的高品质是其他制备方法无法实现的，所以这也是一种近年发展起来的新方法，对于发展高新技术材料有着极其重要的实用意义。

(4) 微流体法的原理

分散混合是液相法制备固体颗粒材料所需考虑的一个重要环节。为了改进混合效果和控制颗粒的形貌，近来发展了微通道和膜分散两种微混合方式。微流体法是基于微通道法新发展起来的一种粉体制备方法，该方法可以较好地控制聚集体的颗粒大小和分布。通过改变工艺条件，甚至可以调控颗粒的形状。尽管科学家目前在无机和贵金属纳米晶的形状控制方面做了很多卓有成效的工作（见图2.2-12~图2.2-14），

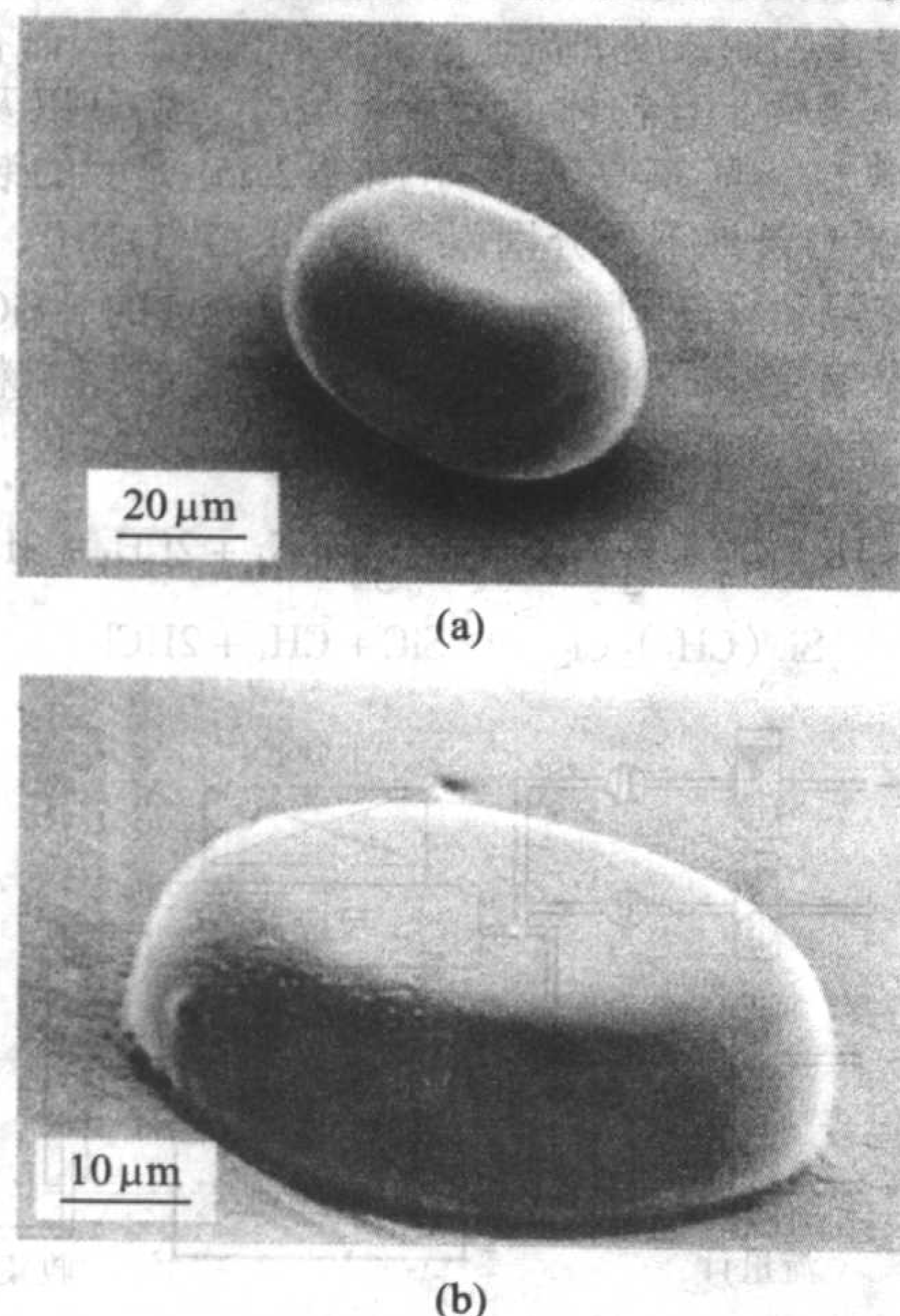


图2.2-12 微流体法制备的非球形二氧化硅的形貌

但从10 μm至近百微米的颗粒聚集体的形状控制尚难以很好地调控，而这些较大的颗粒在生物、医学、靶向药物等方面具有潜在的应用前景，所以微流体法在制备颗粒的聚集体方面向前迈进了一步。

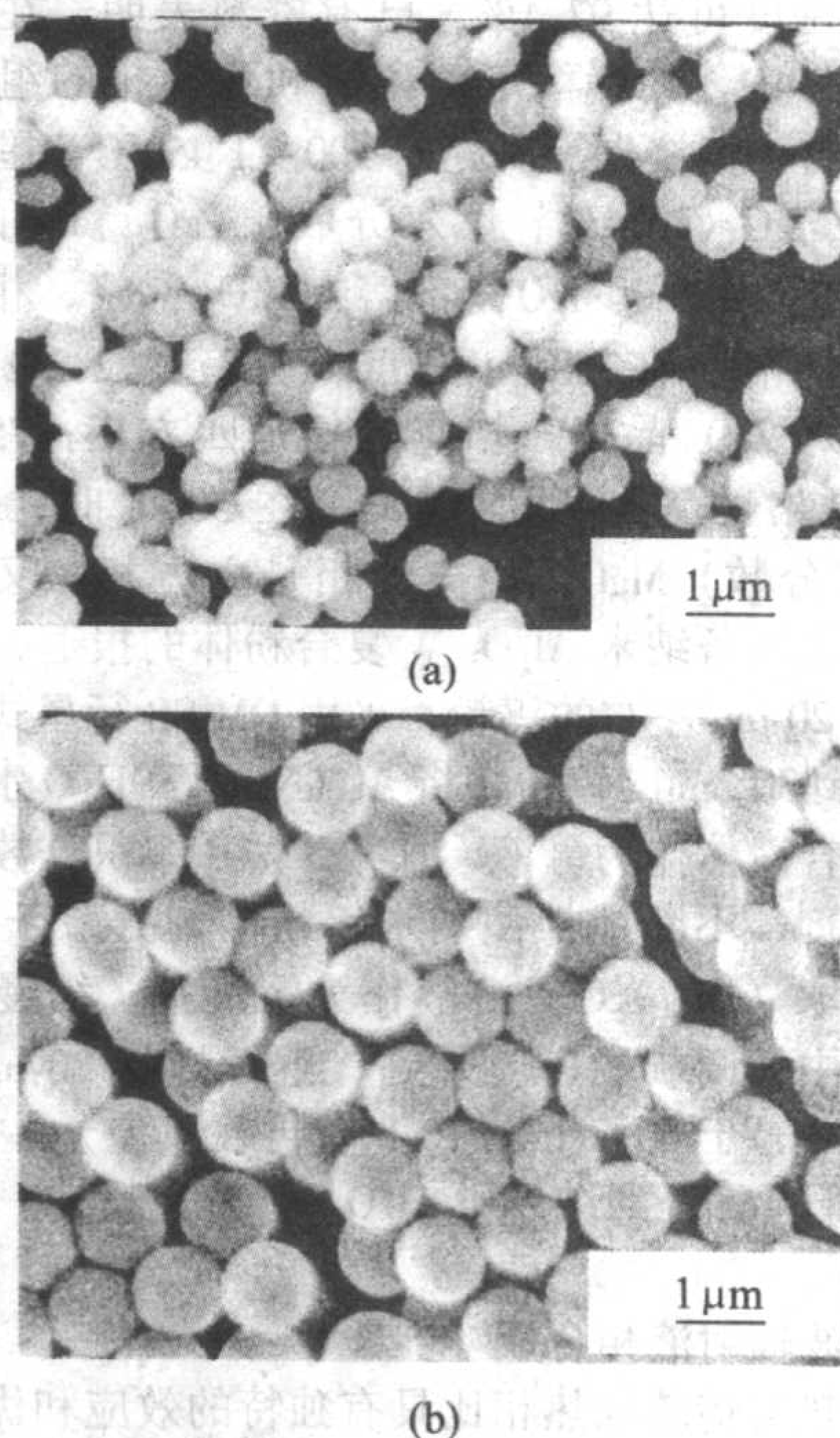


图2.2-13 微流体法制备的球形二氧化硅的形貌

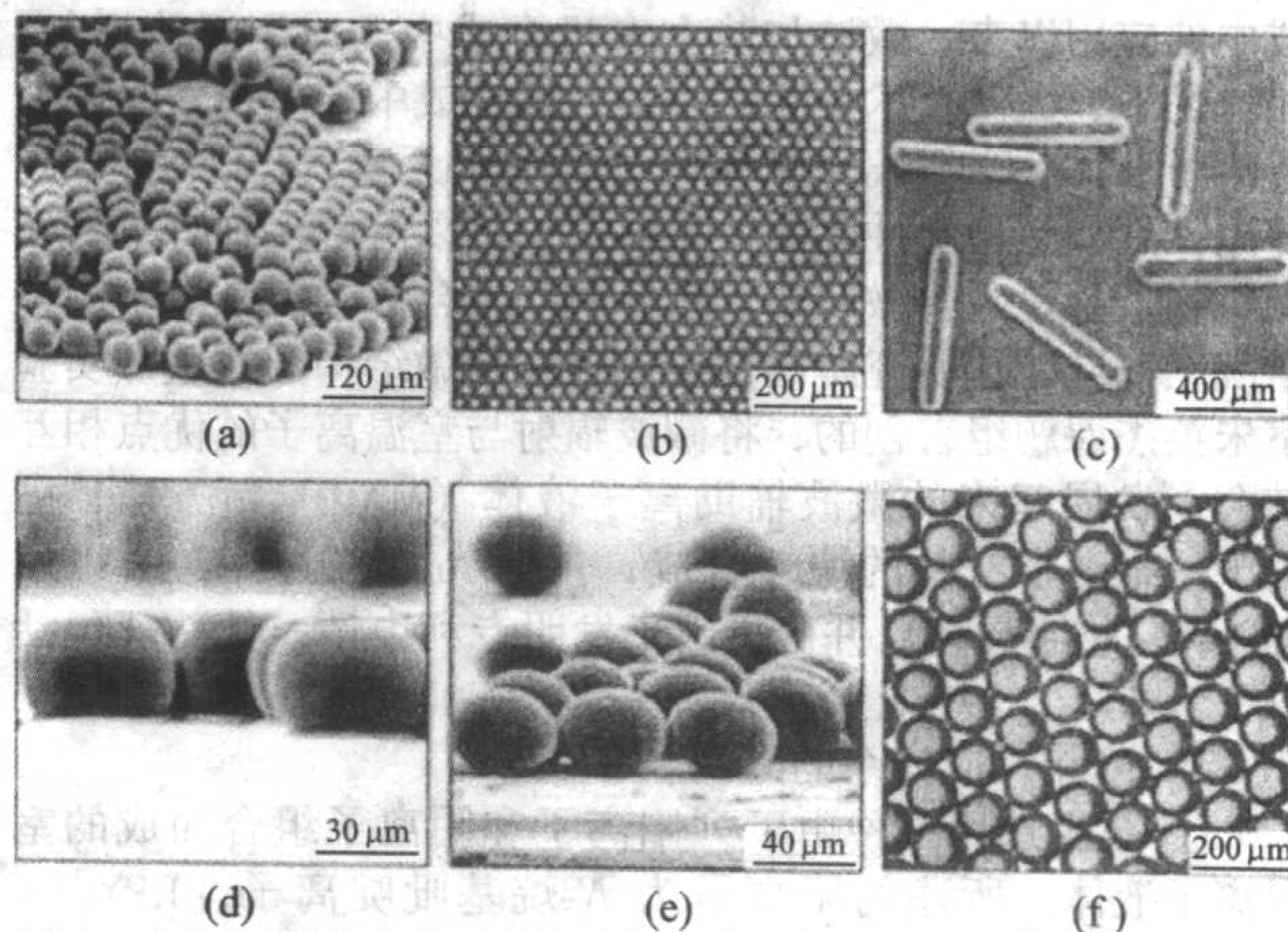


图2.2-14 微流体可控合成有机聚合物微球

另外，膜分散也是最近新发展起来的一种粉体制备方法，现在已经有多种有机微孔膜商业化的报道。在两相相互反应的介质中间用微孔膜分割开来，使被分割的溶液通过微孔膜扩散到另一相去参与化学反应。该方法可以较好地控制几十纳米至几微米颗粒的大小和分布，还可用于制备核-壳结构的复合粉体。

(5) 液相沉淀法

共沉淀是一种在600~800℃下制备超细、成分分布均匀、高烧结活性粉体的适用而经济的方法。该方法可分为均相沉淀法和非均相沉淀法两种。目前液相法制备ZTA（zirconia toughened alumina，氧化锆增韧氧化铝）纳米复合粉体一般以$NH_3 \cdot H_2O$为沉淀剂，反应生成铝和锆的氢氧化物。王介强等以$NH_4Al(SO_4)\cdot 12H_2O$、$ZrOCl_2\cdot 8H_2O$、$Y(NO_3)_3$为原料，以NH_4HCO_3为沉淀剂，控制滴定速度小于5 mL/min。采用液相沉淀法制备了超细$3Y\text{-}ZrO_2/Al_2O_3$前驱体。前驱体

为分散的碱式碳酸盐，在1 200℃煅烧得到了分散性良好、平均粒径为20 nm的t-ZrO_2和α-Al_2O_3两相分布均匀的纳米复合粉体。前驱体在煅烧过程中无中间粗γ-Al_2O_3和θ-Al_2O_3生成，所制备的粉体具有高的烧结活性，在1 450℃烧结后烧结体相对密度可达97.4%。已有资料表明，在共沉淀的MgO-ZrO_2粉体中，MgO稳定剂含量和亚稳相的组成存在不一致。荣天君、黄校先等研究了500～1 450℃范围内等温热处理共沉淀MgO（10.4%，摩尔分数）-ZrO_2粉体的酸浸滤。结果表明，在1 450℃ MgO全部溶入ZrO_2晶格，相应的相是四方相和立方相；在750～1 350℃，只有约2.2%（摩尔分数）MgO溶入ZrO_2晶格，相应的相是四方相；750℃以下，溶入ZrO_2晶格的MgO反而增加，在500℃时，因溶度为7.7%（摩尔分数）MgO，相应的相是立方相。又如，采用非均相沉淀法制备纳米Al_2O_3/W复合粉体的报道，作者使用原始粒度为20 μm左右的钨粉，采用QM-SB行星式球磨机球磨30 h，得到30 nm的钨粉，将Al（NO_3）$_3$·9H_2O水溶液和纳米钨粉的混合液体作为母液，加入1%（体积分数）的聚乙醇作为分散剂，不断搅拌使纳米钨粉均匀分散于Al（NO_3）$_3$溶液中，选取（NH_4）$_2CO_3$溶液作为沉淀剂，缓慢加入不断搅拌的母液中，调节pH＝9左右，继续搅拌20 min，过滤、洗涤、醇洗后，于60℃干燥10 h后再在真空炉中于1 000℃煅烧1 h，研磨后得到纳米α-Al_2O_3/W复合粉体，平均粒径小于50 nm。

（6）微波辐射液相合成

微波加热与传统加热相比具有独特的效应和优点，例如快速升温、体加热、加快反应速率、缩短反应时间、提高反应选择性及节省能源等。自1986年微波技术首次在化学合成中的应用以来，微波加热在有机合成中的应用迅速增加，相比之下，微波技术在无机超细粉体合成中的应用较少。室温离子液体是由阳离子和阴离子组成，无蒸气压、不挥发、导电性好、热稳定性高的一种溶剂，可以溶解多种有机物和无机物，且是吸收微波的优良介质。本合成方法是由中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室朱英杰课题组首创的，将微波辐射与室温离子的优点相互结合，发展起来的微波辅助离子液体（MAIL）新方法，已用于一维纳米材料的快速合成，包括Au、Ag、Te、Se以及ZnO氧化物半导体，并已提出了发明专利申请，其特征包括以下三步。

1）液相反应体系的配制。

① 至少选用一种由下列阳离子和阴离子组合而成的室温离子液体。所述的阳离子为*N*-烷基吡啶离子［RPY］$^+$、*N*，*N*^{1}-二烷基咪唑离子［RR$^-$ IM］$^+$、烷基季铵离子［$NR_1R_2R_3R_4$］$^+$或烷基季离子［$PR_1R_2R_3R_4$］$^+$中的一种；所述的阴离子为BF_4^-、PF_6^-、CF_3COO^-、$C_3F_7COO^-$、$CF_3SO_3^-$、C_4（CF_3SO_2）、（$C_2F_5SO_2$）$_2N^-$、（$CF_3SO_2^-$）$_3C^-$、SbF_6^-、AsF_6^-、$CB_{11}H_{12}^-$、NO_2^-中的一种。

② 依据所制备的纳米微粉的种类选取反应物，包括氧化物、金属盐类或络合物、还原剂、碱性物质或含硫化合物。反应物加入到室温离子液体中形成均一溶液或悬浮液，反应物的浓度为0.001～10 mol/L；或将一种或几种反应物先溶解于蒸馏水或去离子水中，配制成溶液，然后在一定温度下再加入到离子液体中，反应物的浓度也为0.001～10 mol/L。

③ 或依据需要至少加入一种表面活性剂或稳定剂，其浓度低于10 mol/L。

2）将经上述步骤配制的液相反应体系置于微波场中于40～300℃加热2 min～2 h，具体的加热功率、加热时间和温度依据所制备的纳米材料而确定。

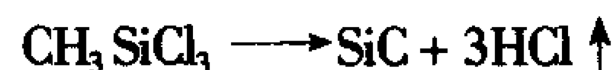
3）对微波加热后的液相反应体系中的产物进行分离，对分离出的产物进行洗涤和干燥处理，干燥温度为60～150℃。

2.3 气相法制备超微粉体

气相法是指从气相中凝聚析出固相态超微材料的方法，包括气相沉积法和气相化学沉积法。研究发展重点是高附加值纳米材料的制备和低成本可稳定化制备的新工艺及其集成技术。

（1）气相反应法

是挥发性金属化合物通过气相化学反应合成所需物质的方法。气相反应未能有单一化学物质热分解和两种或两种以上化学物质间的反应，前者如CH_3SiCl_3分解反应：



$$CH_3SiCl_3 \longrightarrow SiC + 3HCl\uparrow$$

欲用这种单一化学物质制备陶瓷粉体的前提是这种化合物包含着全部所需的元素。后者多种组合是可能的，因此具有通用性。例如由$SiCl_4$或SiH_4与碳氢化合物之间的气相反应合成超微碳化硅粉体，其反应过程为：



$$7SiCl_4 + C_7H_8 + 10H_2 \longrightarrow 7SiC + 28HCl$$

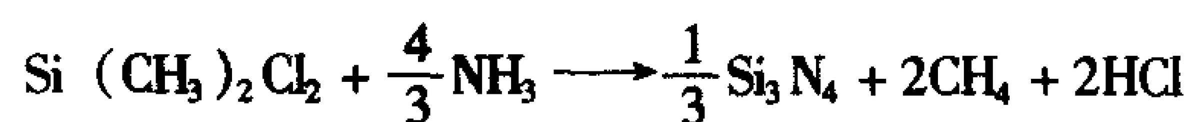
（2）等离子合成法

是一种以等离子体为加热手段的气相反应制备超微粉体的方法，目前常用的方法有直流电弧等离子体和高感应等离子体以及复合等离子法。

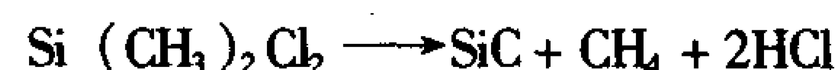
至今，采用等离子法可制备SiC、Si_3N_4、TiN、ZrN等非氧化物超微陶瓷粉体，随反应源的不同而制备不同产物。

（3）气相沉积法

通过各种方法给予气体原料以不同能量，使其产生非挥发性反应物而制备金属或陶瓷超微粉体。可分为物理盐冷凝法和化学气相沉积（CVD）两种。后者又称为热化学气相反应法，已成为制备超微粉体和薄膜的重要方法。它是一个热化学气相反应和成核生长的过程，使蒸气压试制金属盐的蒸气与各种气体在高温下反应而获得氮化物、碳化物和氧化物等微粒，其生成过程包括均一成核和核生长过程。在均匀成核时，若过饱和度过小，结晶生长速度大于核生长速度则不能获得超微粒子，而只是大的微粒和单晶体；只有当过饱和度大到一定程度时，反应生成的固体蒸气压较高才能获得分散性好的超微粒子。采用CVD方法制备超微粉体，可调的工艺参数很多，如浓度、流速、温度和配比，因而有利于获得最佳工艺条件，且粉体的形貌、尺寸、组分以及晶粒可控。如黄政仁、江东亮等利用图2.2-15所示的装置，在1 100～1 400℃条件下，分别以Si(CH_3)$_2Cl_2$、NH_3、H_2作为硅、碳、氮源和载气制得粒径为30～50 μm的β-SiC纳米粉体和尺寸小于35 mm的无定形SiC/Si_3N_4复合纳米粉体，且SiC与Si_3N_4的比例可调。主要反应为：



$$Si(CH_3)_2Cl_2 + \frac{4}{3}NH_3 \longrightarrow \frac{1}{3}Si_3N_4 + 2CH_4 + 2HCl$$



$$Si(CH_3)_2Cl_2 \longrightarrow SiC + CH_4 + 2HCl$$

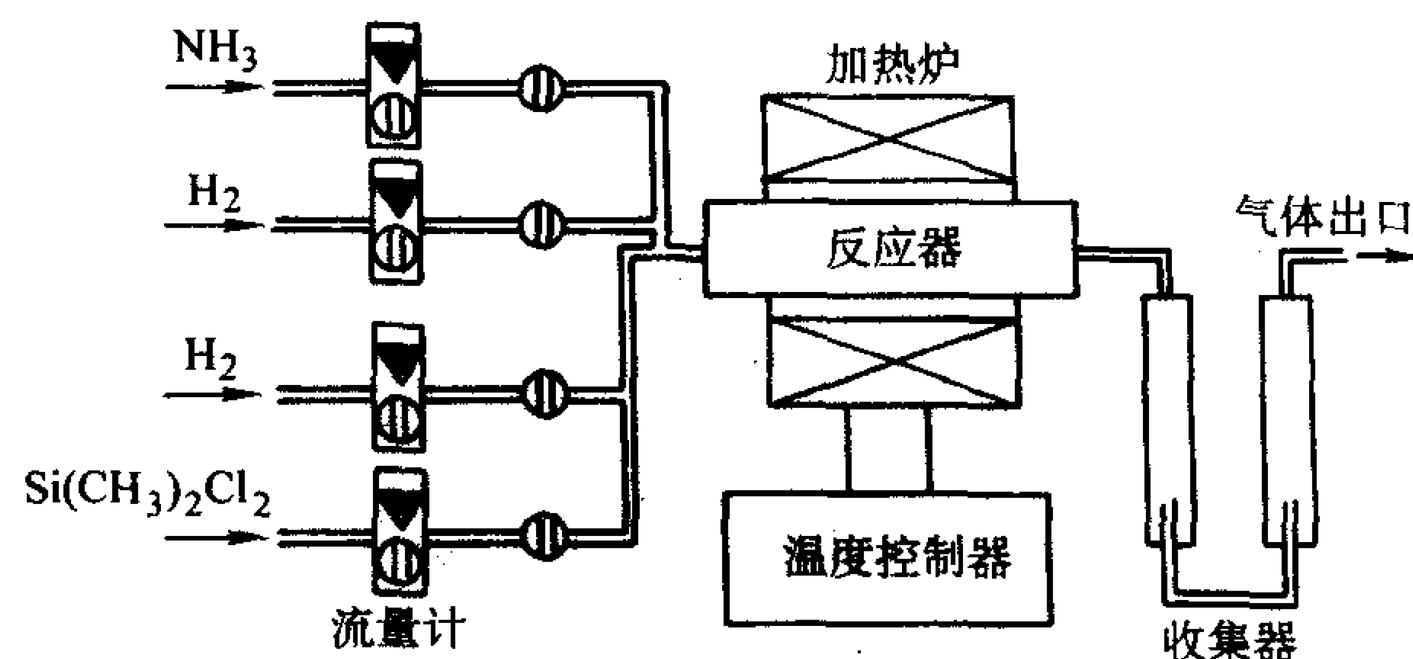


图2.2-15 CVD法制备SiC/Si_3N_4纳米复合粉体的装置示意图

(4) 氨解法

这是一种制备氮化物和氧氮化物的一种方法。至今，氮化物因具有一系列的优良特性，已成为结构陶瓷的一个重要分支，然而合成氮化物和氧氮化物需要一定的保护措施，且对其研究远不及氧化物系统。近几年来，合成和表征氮化物和氧氮化物越来越受到关注。例如李耀刚、高濂等报道了氨解法制备纳米 $Ti_{0.4}Cr_{0.6}O_xN_y$ 粉体，他们是用共沉淀法制备的钛和铬的摩尔比为4:6的 TiO_2/Cr_2O_3 纳米复合粉体为前驱体，氨气为氮化剂，在800℃氮化8 h条件下制备出Ti和Cr的双金属氧氮粉体，粉体呈球形，粒径在20～35 mm之间，基本无团聚。实际上，用氨解法制备氮化钛粉体早在1987年已有报道，K. Kamiya等先用溶胶－凝胶方法制备了二氧化钛纤维，然后在900℃以上的温度下氨气分解氮化，出现氮化钛，要制备相对纯的氮化钛则需在1 000℃以上反应。

以上用较大篇幅描述了三种基本的制备超细粉体的方法，需要强调的是这只是大致的分类，其中不少制备方法是交叉和综合的。尤其是某粉体往往可用多种方法进行制备。为使读者有一个较深的了解，下面就常用的氧化物粉体、氮化物粉体、碳化物粉体和硼化物粉体的制备方法做一介绍，为使描述具有代表性和完整性，将个别功能陶瓷粉体的制备也一并纳入，这也是着眼于结构陶瓷发展趋势之一——结构陶瓷功能化的要求出发的。

2.4 常见氧化物粉体的制备

(1) 氧化铝粉体的制备

工业上由铝土矿生产氧化铝始于1894年，采用的是拜耳法，该方法以铝土矿为原料，沉淀后得到氢氧化铝，再经过煅烧得到氧化铝。氧化铝是工业上生产金属铝的主要原料。随着现代工业的发展，铝作为金属和合金应用于航空和军事工业，随后又扩大到民用工业，从此铝工业得到了迅猛发展，到1950年，全世界金属铝产量已经达到了151万吨，1996年增至2 092万吨，成为仅次于钢铁的第二重要金属。铝土矿中的铝硅比是决定矿物品位的重要参数，高铝硅比的含铝矿物能采用拜耳法经济地处理。以工业氧化铝为原料可以得到多种铝的无机盐和铝醇盐，它们可作为工业生产和实验室制备高纯氧化铝粉体的重要原料。以铝盐为原料通过强制水解和控制溶液的酸碱度可以得到氢氧化铝、一水软铝石、碱式碳酸盐等多种产物。在低浓度条件下，还可以得到胶状的悬浮液，可用作无机黏结剂。沉淀产物经过干燥后煅烧可以得到 γ-Al_2O_3，进一步提高热处理温度可以得到 α-Al_2O_3，α-Al_2O_3 也称为刚玉，是氧化铝的稳定相，也是最常用的结构陶瓷之一。通过调整和控制反应条件，可以得到含铝的溶胶，可在多种载体上制成氧化铝陶瓷膜。

氧化铝通常是由其水合物在高温条件下加热脱水而得到的，不同的水合氧化铝在不同煅烧温度下可以得到不同的氧化铝的晶型。γ-Al_2O_3 通常由氧化铝在550℃以下煅烧脱水而得。前驱体结晶情况、颗粒大小直接影响煅烧后 γ-Al_2O_3 的晶型和粒度。采用超声辅助的烷基化铝的羧酸盐分解可以制备 γ-Al_2O_3，该方法经过扩展还可制备含铝的复合氧化物如钇铝石榴石（$Y_3Al_5O_{12}$，YAG），经过超声处理的前驱体在900℃煅烧后呈晶态的YAG相，没有 γ-Al_2O_3 存在。而采用通常的固相反应需要在1 400℃方可形成。YAG是已知的抗高温蠕变性能最好的氧化物材料，另外，Nd:YAG是重要的固体激光材料。

通常，以铝盐为原料，以氨水为沉淀剂可得到氢氧化铝沉淀。沉淀经过滤、洗涤，然后经不同温度煅烧可以制备氧化铝。要制备 α 相氧化铝需经过1 000℃以上的煅烧。采用水热法可以制备出水铝石（gibbsite）和一水软铝石（boehmite，勃姆石）。一水软铝石可用作蜂窝陶瓷的黏结剂，与水铝石相比具有羟基，有较好的亲水特性，而且在煅烧过程中比氢氧化铝的体积收缩要小，不会像氢氧化铝那样有较大的体积收缩而引起陶瓷结构的破坏。氧化铝是使用最广的结构陶瓷，现在市场上有多种颗粒大小和纯度不同的氧化铝产品以满足不同产品的需求。氧化铝一般需经过1 500℃左右温度烧结后变为烧结体。现在片状氧化铝可以通过化学方法制备出来，以碱式碳酸铝为原料，在相对较低的热处理温度下也可以获得 α 相氧化铝。无定形氧化铝经过200℃水热处理可得到片状的一水软铝石。

(2) 氧化锆粉体的制备

氧化锆有单斜相、四方相和立方相三种晶相，低温下得到的是单斜相，高温下得到的是立方相。这些相变是可逆变化，加热至1 170℃单斜相转变为四方相，伴随有7%～9%的体积收缩；当温度降低后四方相重新转变为单斜相，必然伴有同体积的膨胀从而导致陶瓷结构的破坏，所以工业上常用的陶瓷粉体往往在制备过程中引入一定量的钇等稳定剂。选择不同的稳定剂还可以得到立方相的二氧化锆粉体。惰性气体冷凝法、溅射法、化学气相合成法等可以用来制备 ZrO_2 粉体；但常用的制备 ZrO_2 的方法仍以液相法为主。液相法包括沉淀法、醇盐水解法、氧氯化锆水解法、水热法、溶胶－凝胶法、微乳液法和乳浊液法。这里只是粗略地对制备方法进行了分类，上述方法中实际上包括了一些水解反应和沉淀反应，我们只是按照习惯将这些方法做了区分。工业上常用的为钇稳定的四方相氧化锆（简称Y-TZP），是在粉体制备前，向含锆的溶液中添加适量的钇盐使钇与锆共沉淀或水解。这些方法中，水热法制备的氧化锆晶型规整，可以以氧氯化锆等锆盐溶液或水合氢氧化锆的悬浮液为原料在高压釜中进行。得到的粉体为结晶纳米颗粒，而其他液相法制备的是无定形的粉体，需经600℃左右的煅烧使二氧化锆晶化。

除了作为陶瓷粉体外，氧化锆还常常用于石油催化等领域，控制其晶粒尺寸及分布、表面修饰等都可能改变其表面性质。

(3) 二氧化钛纳米粉体的制备

二氧化钛在工业上有着非常大的市场，全球每年约消费400万吨钛白粉。工业上一般的锐钛矿型二氧化钛是用硫酸法制备的，金红石型是用氯化法制备的。由于二氧化钛制备过程中其晶粒、晶型控制比较复杂，制备方法也非常多，所以本节将对二氧化钛的制备做一个比较详细的介绍，也希望这样详细的介绍对国内二氧化钛的制备和其他氧化物的制备有较好的参考价值。

1) 溶胶－凝胶法　早在1845年M. Ebelmen的《Manufacture de Céramiques de Sèvres》一书中就描述过溶胶－凝胶过程。但直到近20年，其重要性才逐渐被深刻地认识到。溶胶的定义为：胶态颗粒在液相体系中形成的稳定分散系。凝胶的定义为：由液相介质获得的形状稳定的三维互联的多孔固体网络，其尺寸仅受容器的大小限制。溶胶－凝胶法可用于制作陶瓷、玻璃、纤维和大块固体（monoliths）和薄膜材料等。溶胶-凝胶法的基本步骤是先将醇盐溶解于有机溶剂中，通过加入蒸馏水，使醇盐水解形成溶胶，凝胶化处理后得到凝胶，再经干燥和焙烧，即得到超细粉体。目前多数人认为有四个主要参数对溶胶-凝胶化过程有重要影响，即溶液的pH值、溶液浓度、反应温度和反应时间。现阶段研究表明，适当地控制以上参数可制备出纳米级超细粉体。

Zhang等提出了基于溶胶－凝胶方法的新的合成介孔二氧化钛的方法。以氧化硅为晶粒生长抑制剂，然后，选择

性溶解除去二氧化硅，可得到由 4 nm 的孔和 10 nm 的二氧化钛晶粒构筑的介孔二氧化钛光催化剂。尽管这是无序的介孔材料，但其骨架为锐钛矿相，十分适于用作光催化剂。

2）水热法　这是制备氧化物纳米晶的重要方法。水热法通常是将反应物和水置于密封的压力容器中加热至温度高于 100℃，压力一般也大于 1 atm。在该密闭体系中，其压力主要依赖于体系的组成和温度。水热条件下发生粒子的成核和生长，生成可控形貌和大小的超细粉体，制得的粉体具有晶粒发育完整、晶粒粒径小且分布均匀，无团聚，不需煅烧等特点。

水热过程的重要参数主要有溶液的 pH 值、溶液浓度、水热温度和反应时间等。实际上体系的压强也会影响到产物的性质，但在密闭体系中，上述条件确定后，压强也就确定了，所以压强并不是独立变量。当然，若反应中能产生挥发性物质，或超过了水的临界点，尽管压力仍是上述因素综合作用的结果，此时需特别指出体系的压强。

在二氧化钛的制备过程中，水热法吸引人的地方是可制备不同晶相的二氧化钛。金红石、锐钛矿和板钛矿均可通过水热法来制备。Nagase 和 Zheng 等采用水热法制备了纯度较高的板钛矿，前者是在弱碱条件下处理无定形的二氧化钛得到的，后者则用碱调节溶液的 pH 值，再经水热处理得到板钛矿。从 Nagase 等的研究结果可看出：经水热处理后，无定形的二氧化钛晶化。所得产品的晶相与溶液的酸度有关，pH = 12.9 的水热条件下，得到的全部为板钛矿相。采用其他方法制备的二氧化钛纳米晶中，可能会混有一定比例的板钛矿，但难以获得较纯的板钛矿。所以，采用水热法可制备出纯的板钛矿是水热法的特色之一。用水热法制备的形貌主要是纺锤形或梭形，颗粒尺寸为微米级，改变条件也可获得板钛矿的纳米晶。

根据所用的前驱体不同，可以简单地将水热制备二氧化钛纳米晶的方法分为两类：以含水的沉淀或无定形二氧化钛粉体为前驱体，适当添加一定量的矿化剂；直接以钛醇盐或钛的无机盐为原料，反应往往是释放酸的反应，可以特意添加酸和碱来研究酸碱度对产物形貌及晶相的影响。以醇盐为前驱体时，也可添加酸碱作为水解催化剂或形貌控制剂。这两类方法的本质区别在于后者开始是均相体系，其成核过程属“均相溶液饱和析出机理”，而以沉淀物或无定形二氧化钛粉体为前驱体则属于“溶解 - 结晶机理”或“原位结晶机理”。由于钛醇盐一般都易水解，所以用它们作为前驱体的水热过程中，晶粒形成机理也属于“溶解 - 结晶机理”或“原位结晶机理”。目前，水热过程往往是在不透明的密闭体系中进行，原位研究水热过程中的机理在技术上尚有不少困难。用密闭的石英管代替不透明的反应釜，结合 Raman 光谱等原位无损检测方法来研究水热过程中的成核机理将会是非常有效的方法。

具体到水热法制备二氧化钛纳米晶的过程，水热法的四个要素（溶液的 pH 值、溶液浓度、水热温度和反应时间）究竟有多大或怎样的影响呢？现分述如下。

① pH 值的影响　强酸性介质（低 pH 值）条件和较高的水热温度有利于形成金红石相。中性及弱酸性介质和较低的反应温度则有利于锐钛矿相的形成。中性和弱碱性条件下有利于生成板钛矿相。需要强调的是，酸的种类对所制备的二氧化钛粉体的晶型有重大影响。在盐酸和硝酸溶液中，有利于形成金红石相，而在硫酸或氢氟酸中即使酸的浓度较大产物仍为锐钛矿相。有趣的是，硫酸根和氟离子都可与钛离子形成配合物，它们可能部分取代了水溶液中水合或羟基化的钛离子的配体，结果形成了对称性更低的配位离子。这种对称性低的配位离子有利于形成锐钛矿相的二氧化钛。以四氯化钛为前驱体水热法制备二氧化钛的过程中，引入少量的硫酸根离子对产物物相有显著影响。没有添加硫酸根时，产物为金红石相；当四氯化钛与硫酸根的摩尔比为 150 时，产物中出现板钛矿；将这一比例减小到 48 时，产物主要是锐钛矿晶粒。而且，晶粒的形貌也发生了显著变化。

② 溶液浓度　这是需要综合考虑的实验参数。在以无机盐为前驱体的情况下，无机盐水解为释酸反应，这样溶液浓度的影响就主要受溶液酸度的影响了。溶液的浓度主要决定了水解反应的平衡过程和成核过程，溶液的浓度大，水解过程缓慢，需要更高的水解温度和更长的反应时间来促进和保证反应的进行。醇盐水解的情况与无机盐不同，醇盐在水溶液中主要发生水解和缩聚反应，得到的无定形产物在水热条件下转变为锐钛矿或金红石。以醇盐为前驱体时，浓度过大，形成的可能是凝胶状产物；浓度低时可得到沉淀。

③ 水热温度　水解反应一般都是吸热反应，升高温度有利于水解反应的进行。有一定的、足够高的水解温度是水热过程所必需的。通常的水热温度在 110 ~ 300℃之间，低于 100℃的反应在常压下进行，通常称为热液法；而高于 300℃，对高压釜的要求更高，而且也接近水的临界点，这样高的温度往往是不必要的。水热温度对物相的影响是显著的，这与物相的相对稳定性有关。

④ 反应时间　它决定于反应物的浓度和水热温度，温度越高，所需的时间就相应缩短。反应时间也会对晶粒的形貌有重要影响，按照“溶解 - 结晶机理”，较长的水热时间对形成晶型规整的纳米晶是有利的。Ostwald 熟化（Ostwald ripening）可以较好地说明这种时间效应。大晶粒比小晶粒稳定，在水热条件下，小晶粒溶解，大晶粒长大，有较长的反应时间来保证这一过程可得到相对均匀的二氧化钛纳米晶。但用无限延长反应时间的方法来获得大单晶是无法实现的，因为晶粒尺寸的稳定与水热温度有关，只有少量尺寸明显偏小的颗粒能够溶解。

除上述影响要素外，Bacsa 的工作还表明醇盐的烷氧基对产物的物相有重要影响。分别将 0.5 mol/L 的乙醇钛、异丙醇钛和叔丁醇钛的醇溶液滴加到水中得到的沉淀经胶溶后，再经 200 ~ 250℃水热处理 3 ~ 12 h，结果发现金红石的含量随碳链的增长而大幅度降低。经同样的条件处理后，乙醇钛为前驱体的晶相主要是金红石相，比表面积可达 68 m^2/g。异丙醇钛和叔丁醇钛水热法制备二氧化钛纳米晶已经有很多的工作发表，这方面目前较重要的工作主要集中在纳米晶的形貌控制，包括添加表面活性剂或杂质离子来改变或控制物相和形貌。

3）气相法　超细粉体的气相合成有物理气相沉积法（PVD）和化学气相沉积法（CVD）。化学气相沉积法是利用气体原料，在气相中通过化学反应形成构成物质的基本粒子，再经过成核和生长两个阶段合成纳米材料的工艺过程。它可以通过选择适当的浓度、流速、温度和组成配比等工艺条件，实现对粉体组成、形貌尺寸、晶相等的控制。按加热方式的不同，CVD 法可分为电弧加热合成法、激光诱导气相沉积法、等离子气相合成法等。

从原理上说，气相法制备利用的是金属钛、钛的醇盐或无机盐在较高的温度下水解或氧化得到二氧化钛。在气相法中，由于反应温度高，成核过程快，粉体的结晶度高，反应的产物无需经反复洗涤来提高产品的纯度，是一种快速制备粉体的方法。缺点是设备的一次投资大，对设备的材质要求高，能耗相应较大。氯化法制备金红石就是气相法制备粉体的例子。由于高温过程中纳米晶的快速生长，采用这种方法获得几纳米的纳米晶几乎是不可能的。

以四氯化钛或钛的醇盐为原料都可以制备二氧化钛纳米

粉体。产物的物相则与气相的温度有关系，Rubio的结果表明较低的气相温度时，为无定形产物，需经450℃煅烧来使其转变为锐钛矿相，其颗粒尺寸约为0.7 μm，是由初始晶粒(13 nm)形成的聚集体。颗粒尺寸的分布与工艺条件有关，也可获得单分散的二氧化钛微粉。但在多数情况下，颗粒尺寸的分布宽，颗粒之间会形成孔洞。从基础研究上说，气相法的重要性不如其他方法，可以控制的参数不是很多，但这种方法在工业上具有重要意义。

4）微乳液法　先用微乳液法制备出单分散的二氧化硅颗粒，用微乳液法还可制备出二氧化钛包覆二氧化硅的复合光催化剂。该方法制备的的复合光催化剂表面是由二氧化钛晶粒组成的，作为载体的二氧化硅球，在紫外－可见光区有很好的透过率，这样不仅可提高单位质量二氧化钛的光量子产率，还可更有效地利用光能。如图2.2-16所示为用该方法制备的二氧化硅和氧化钛的透射电镜照片。可以看出，二氧化钛沉积后，颗粒变大了，但仍保持其单分散状态。

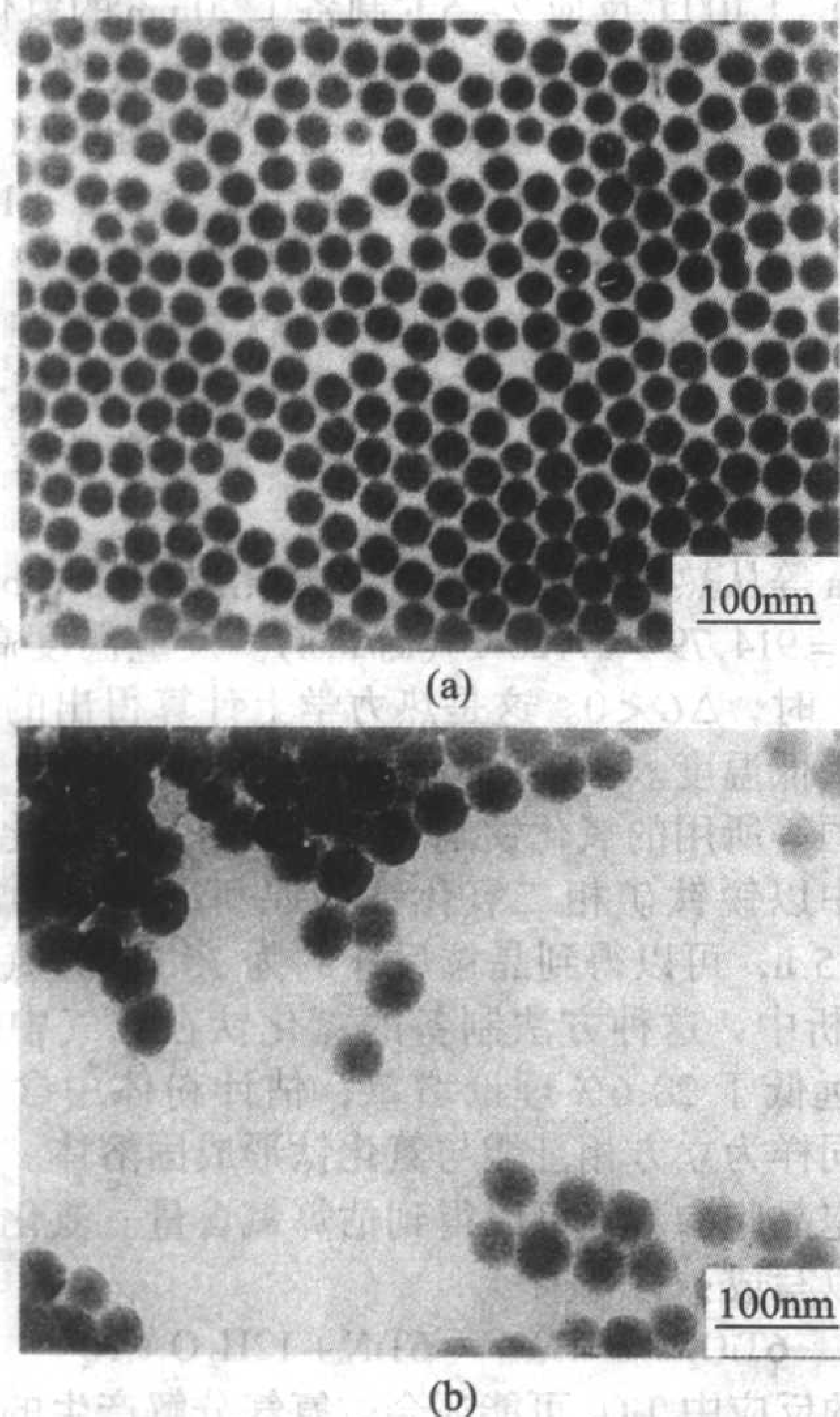


图2.2-16　微乳法制备的(a)二氧化硅和(b)二氧化钛包覆二氧化硅的扫描电镜照片

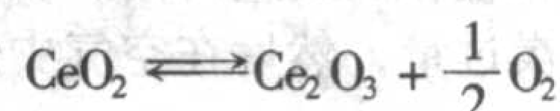
(4) 氧化锌粉体的制备

氧化锌俗称锌白，是用途十分广泛的功能材料，大量用于电子、涂料、催化等重要的工业技术应用领域。此类材料应用的基础在于它们独特的物理特性，如材料的光谱特性、能带特性等。而当材料的尺寸达到纳米数量级时，由于具有量子限域效应、尺寸效应、表面效应等重要的结构特性，其物理特性与普通材料迥然不同。如用于光催化剂时，纳米氧化锌粒子的催化活性是普通氧化锌粒子的100～1 000倍。而且与普通粒子相比，它几乎不引起光的散射，且具有高比表面积和更宽的能隙，因此被认为是极具应用前景的高活性催化剂之一。由于纳米级氧化锌重要的应用价值和新颖的特性，近年来，纳米氧化锌的制备成为纳米材料制备领域的热点。目前制备纳米氧化锌的方法很多，如微乳液法、均相沉淀法、喷雾热解法等。但这些方法都存在一些不足。水热法的特点是可得到结晶完好、粒度分布窄的粉体，但该方法所用设备昂贵、投资大，不容易产业化。喷雾热解法难以获得分散性好的超细氧化锌纳米颗粒。

沉淀法制备纳米氧化锌是一种常用的方法，具有工艺简单、成本低廉、容易规模化生产等优点，是制备纳米氧化锌的重要方法。与众多湿化学法一样，该方法制备的粉体团聚严重，分散不均匀，烧结性能较差。为了解决该方法制备纳米粉体工艺中的团聚问题，人们做了大量的工作。主要集中在沉淀反应的选择、浓度的控制以及干燥方式的改进等方面，也取得了一定的成效，但有一个重要的形成粉体团聚的阶段，即洗涤阶段，却被忽视了，因而问题远远没有得到解决。Uekawa等提出了用锌盐和过氧化氢反应制备过氧化锌沉淀，该沉淀经加热后在300℃以下即可分解得到纳米氧化锌粉体。这种一步法制备纳米粉体的方法是环境负荷小的制备方法，也比较容易实现工业化生产。

(5) 氧化铈

许多湿化学方法以及喷雾热解法均可用于制备氧化铈的粉体。在催化燃烧、汽车尾气净化等能源环境的催化剂的应用中，CeO_2是一种重要组分。氧化铈具有可逆氧化还原反应：



$$CeO_2 \rightleftharpoons Ce_2O_3 + \frac{1}{2}O_2$$

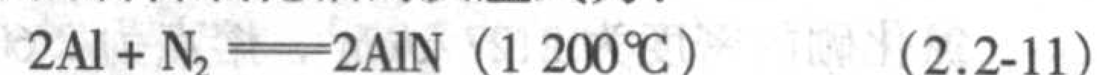
而产生储放氧能力，可控制调节氧含量的波动对催化反应的影响。铈锆粉是汽车尾气处理的三效催化剂的重要成分，CeO_2本身又具有催化功效。

以硝酸铈溶液为原料，以氨水等碱性物质为沉淀剂，可以得到水和氢氧化铈，再经煅烧可以得到多晶的氧化铈粉体。对于其催化应用来说，高比表面积同时具有较高热稳定性的氧化铈是材料科学家感兴趣的。制备这样的材料除了控制晶粒的尺寸外还需要控制粉体的孔径以及孔分布。热处理中微孔容易坍塌，并导致小晶粒的融合和长大对其热稳定性是不利的。采用制备氧化锆相类似的方法可用于制备氧化铈。

2.5　常见氮化物粉体的制备

(1) 氮化铝粉体的制备

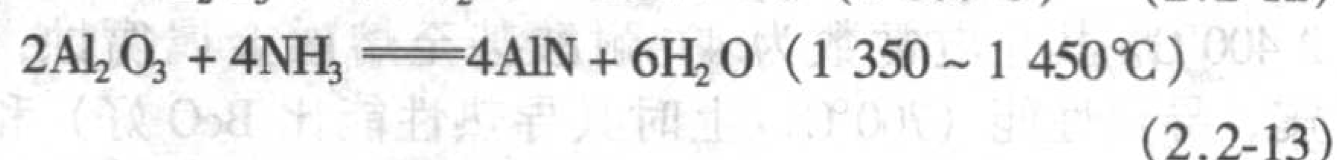
市场上销售的氮化铝是直接氮化金属铝或炭热－还原氧化铝得到的。金属铝在低于其氮化的温度下会熔化，这样会妨碍氮化反应的继续进行以及使产品中残留部分未反应的金属铝。通常，需要向金属铝中加入一些稀释剂。在炭热－还原氧化铝来制备氮化铝的工艺中，往往需要加入过量的炭以使氧化铝充分还原，这样得到的氮化铝中残留过量的炭。在空气中在600℃或600℃以上的温度下热处理可以消除残留炭。上述两种方法制备氧化铝的反应式为：



$$2Al + N_2 \longrightarrow 2AlN \ (1\,200℃) \tag{2.2-11}$$



$$Al_2O_3 + C + N_2 \longrightarrow AlN + CO \ (1\,600℃) \tag{2.2-12}$$



$$2Al_2O_3 + 4NH_3 \longrightarrow 4AlN + 6H_2O \ (1\,350 \sim 1\,450℃) \tag{2.2-13}$$



$$AlCl_3 + NH_3 \longrightarrow AlN + 3HCl \tag{2.2-14}$$

商业氮化铝中往往含有2%（质量分数）以上的氧，这些氧会降低氮化铝的热导率。由于氮化铝的热导率高、绝缘性好以及和硅基片有很好的匹配性，在微电子等领域具有很好的应用前景。另外，高性能的粉体还可降低粉体的烧结温度或作为添加相添加到聚合物中以改善聚合物材料的热导率和提高聚合物的力学等性能。氮化铝是宽能隙的半导体，本身为白色粉末。氮化铝和氮化镓能形成固溶体，可用作紫外发光器件。

现在文献中经常报道制备氮化铝的新方法。这些方法主要有自蔓延高温合成（self-propagating high-temperature synthesis）、电化学合成，以及用氨气来氮化氧化铝。用丙烷烃或碳纳米管等代替炭近来也有报道。近来也有用类似于溶胶－凝胶法的方法来制备氮化铝。主要是以氯化铝和叠氮化合物为原料，在1 200℃以上热处理，可以得到含氮化铝的粉体。

特殊结构的氮化铝（纳米管等）也有报道。

上面已经介绍了在实验室中有多种方法可用来制备氮化铝，在相对较低的温度下合成氮化铝是目前大家感兴趣的问题之一。Park 等用 $AlCl_3$ 代替氧化铝，在 NH_3 与 N_2 的混合气体中发生氮化反应，800℃时反应可以发生，产物主要为非晶态氮化铝，在 1 000℃时反应的产物为六方相氮化铝。而且，1 000℃时产物的颗粒尺寸更小。$AlCl_3$ 在 177.8℃开始升华，与氧化铝和氨气的气-固反应不同，$AlCl_3$ 与 NH_3、N_2 为气相反应有较高的速率，而且产物的颗粒尺寸小。使铝盐在非水溶剂中与肼反应得到的前驱体，在氨气中处理可得到氮化铝和氮氧化铝。制备该前驱体的过程类似于溶胶 - 凝胶过程。

（2）氮化硅粉体的制备

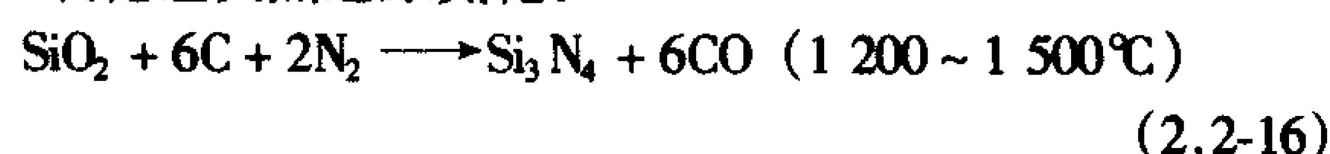
氮化硅陶瓷在氮陶瓷中占有重要的地位，氮化硅陶瓷粉体一般是用氧化硅经过炭热还原来制备的，这种制备方法同样需要较高的温度和较长的反应时间，反应中为保证二氧化硅反应完全，需要炭过量，然后在空气中烧掉残留的炭。

硅粉直接氮化：



$$3Si + 2N_2 \longrightarrow Si_3N_4 \text{（1 200～1 500℃）} \quad (2.2\text{-}15)$$

二氧化硅炭热还原氮化：



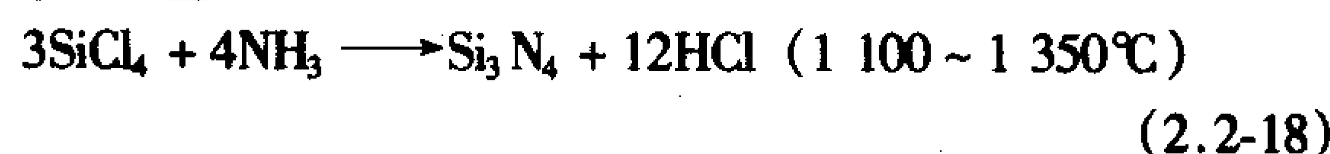
$$SiO_2 + 6C + 2N_2 \longrightarrow Si_3N_4 + 6CO \text{（1 200～1 500℃）} \quad (2.2\text{-}16)$$

燃烧合成：



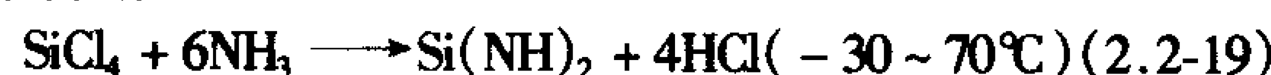
$$3Si + 2N_2 \longrightarrow Si_3N_4 \text{（700 atm）} \quad (2.2\text{-}17)$$

气相反应：



$$3SiCl_4 + 4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4 + 12HCl \text{（1 100～1 350℃）} \quad (2.2\text{-}18)$$

亚胺分解：

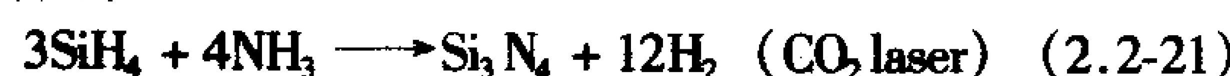


$$SiCl_4 + 6NH_3 \longrightarrow Si(NH)_2 + 4HCl(-30\sim70℃) \quad (2.2\text{-}19)$$



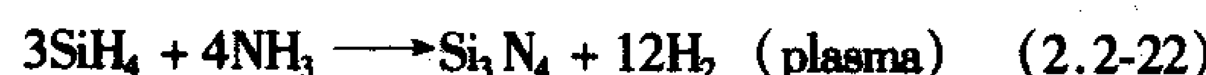
$$3Si(NH)_2 \longrightarrow Si_3N_4 + 2NH_3(1\ 600℃) \quad (2.2\text{-}20)$$

激光合成：

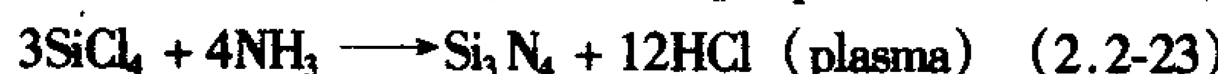


$$3SiH_4 + 4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4 + 12H_2 \text{（}CO_2\text{ laser）} \quad (2.2\text{-}21)$$

等离子合成：



$$3SiH_4 + 4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4 + 12H_2 \text{（plasma）} \quad (2.2\text{-}22)$$

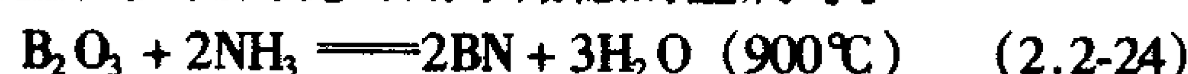


$$3SiCl_4 + 4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4 + 12HCl \text{（plasma）} \quad (2.2\text{-}23)$$

含硅、铝、氧、氮四种元素的粉体，能够制成一种重要的结构陶瓷赛隆。添加烧结助剂，赛隆粉体可在 1 700℃时烧结。

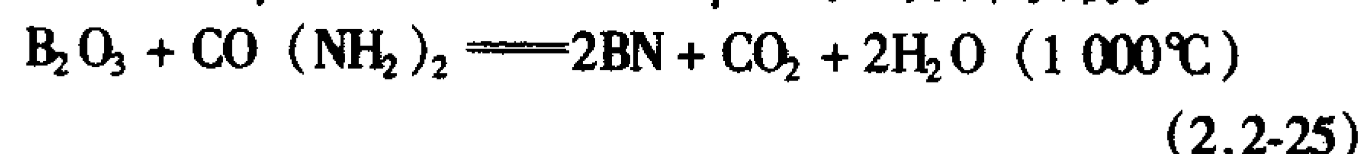
（3）BN 粉体的制备

氮化硼的密度为 2.27 g/cm^3，熔点为 2 600℃，在空气中能稳定至 1 000℃，在氩气中稳定至 2 200℃，在 N_2 中稳定至 2 400℃。其介电常数为 4，耐酸甚至熔融金属腐蚀，抗热震，导热性能（700℃以上时其导热性能比 BeO 好）和绝缘性能良好。α-BN 有着与石墨类似的层状结构，所以可用作很宽温度范围的润滑剂，而且使烧结致密的氮化硼陶瓷有较好的可加工性能。目前氮化硼陶瓷可以做成阀门、密封圈、坩埚、反应釜，多孔陶瓷可用于熔融的金属等。



$$B_2O_3 + 2NH_3 = 2BN + 3H_2O \text{（900℃）} \quad (2.2\text{-}24)$$

需要在 N_2 中二次处理以纯化产品并使氮化硼晶化，颗粒厚度为 0.1～0.5 μm，晶化为 1～10 μm 的六方片状物。



$$B_2O_3 + CO(NH_2)_2 = 2BN + CO_2 + 2H_2O \text{（1 000℃）} \quad (2.2\text{-}25)$$

该方法制备的氮化硼为 turbostratic 延着 lamellae，将会部分或全部失去三维周期性。



$$3CaB_6 + B_2O_3 + 10N_2 = 20BN + 3CaO \text{（1 500℃）} \quad (2.2\text{-}26)$$

高比表面积的无定形的 BN 可以通过低温下液氨与三氯化硼反应形成 $B(NH_2)_3$ 或 $Cl_3B_3N_3H_3$，在 180～200℃真空分解后可以得到高比表面积的超细氮化硼颗粒。

（4）氮化钛粉体的制备

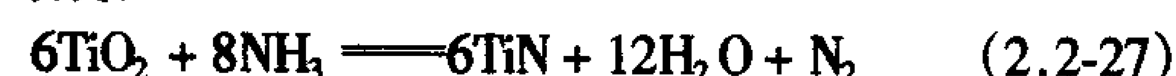
TiN 是一种新型材料，具有硬度高（显微硬度为 21 GPa）、熔点高（2 950℃）、化学稳定性好的特点，是一种良好的耐熔耐磨材料。氮化钛还具有良好的导电性（室温电阻为 3.34 $\times10^{-7}$ Ω·cm），可用作熔盐电解的电极和电触头等导电材料。在 Si_3N_4 基体中引入 TiN 颗粒不仅能够提高其强度、韧性和耐磨性能，而且能够提高其导电性能，可用于制造高温加热器、点火装置及耐磨结构部件。

最近，李景国等以纳米二氧化钛粉体为原料，用氨气氮化，制备了晶粒尺寸为 20～30 nm 的 TiN 纳米粉体。

制备超微氮化钛粉体的方法主要有：以四氯化钛和叠氮化钠为原料的苯热法、微波等离子气相法、反应球磨法和电解金属钛。氨解法制备氮化钛粉体是早有报道的（详见气相法中的氨解法）。中国发明专利“二氧化钛氮化法制备纳米氮化钛粉体”（申请号 01105782.3）是以纳米二氧化钛为原料，于 800～1 100℃反应 2～5 h 制备了 20 nm 的氮化钛粉体。类似的工作 2003 年也有报道。此外，以四氯化钛的无机或有机络合物为原料，于 700℃以上的温度氮化也可制备氮化钛。以有机络合物为原料，产物中往往含 5%～10%的碳，在实际应用中要除去这些碳是很困难的。除去碳简单的方法是在空气中于 600℃煅烧，但氮化钛在 500℃左右开始氧化为二氧化钛。这一方法还有一个不足是，四氯化钛的无机或有机络合物在空气中极易分解，放出腐蚀性的氯化氢气体。

Kamiya 等从热力学上计算过该氮化反应的 Gibbs 自由能变化：$\Delta G = 914.79 - 0.726\ 7$（kJ/mol）。反应温度高于 1 259 K（986℃）时，$\Delta G<0$。这是热力学上计算得出的该氮化反应所需的最低温度。

李景国等所用的氧化钛纳米颗粒氨解制备氮化钛纳米粉体的方法中以锐钛矿相二氧化钛为原料，在流动的氨气中 800℃氮化 5 h，可以得到晶粒尺寸约为 30 nm 的氮化钛。在 TG-DSC 分析中，这种方法制备的氮化钛在空气中燃烧后增重 19%，远低于 28.6%理论增重，估计粉体中含有较多的氧。TiO_2 同样为立方相且能与氮化钛形成固溶体。通过 XRD 估算来测定晶胞参数，可以得到估算氧含量。氮化反应的总反应式可以写成：



$$6TiO_2 + 8NH_3 = 6TiN + 12H_2O + N_2 \quad (2.2\text{-}27)$$

实际的反应中 TiO_2 可能还会被氨气分解产生的氢气还原为 Ti_2O_3，Ti_2O_3 再与氨气反应形成氮化钛。Kamiya 等从热力学上计算过该氮化反应的 Gibbs 自由能变化：$\Delta G = 914.79 - 0.726\ 7$（kJ/mol）。反应温度高于 1 259 K（986℃）时，$\Delta G<0$。这是热力学上计算得出的该氮化反应所需的最低温度。对于气固反应，除了要考虑热力学参数外，还需考虑原料的物性对实际反应的影响。以超细的纳米颗粒为原料，在氮化反应中伴随着比表面积的减小，对反应体系同样有能量贡献。另外，锐钛矿相为亚稳相，在氮化反应中避免锐钛矿相转变为热力学稳定的金红石相也可以降低氮化反应的温度。Kamiya 等由氮化二氧化钛晶须得到了氮化钛晶须，其实验工作表明 1 000℃尚不能将二氧化钛全部转化为立方相氮化钛，在 900℃的氮化产物中主要为金红石相的二氧化钛。

二氧化钛氨解法经拓展可以制备出多种氮化物与氧化物的复合粉体，粉体经烧结后具有更高的硬度和较好的导电性能。具体的做法是制备出二氧化钛与其他陶瓷粉体的复合粉体，然后于流动的氨气中 900℃左右选择性氮化，得到含氮化钛的复合粉体，再经过烧结得到含氮化钛的复相陶瓷。在 900℃左右的温度下氧化铝、氧化锆、莫来石等陶瓷粉体不与氨气反应，因此可以实现选择性氮化。制备二氧化钛

与陶瓷粉体则可以采用共沉淀或沉积－沉淀法。沉积－沉淀法是指将陶瓷粉体分散在液相介质中，使水合氧化钛在粉体颗粒表面沉积出来，然后再经过煅烧除去复合粉体中的水分，在煅烧过程中无定形的二氧化钛会晶化为锐钛矿相甚至金红石相二氧化钛，具体与煅烧温度和制备条件有关。TiN-Al_2O_3、TiN-ZrO_2、TiN-Si_3N_4 以及 TiN-mullite 等体系都曾被研究过。

尽管从热力学计算结果来看，二氧化锆在氨气中氮化所需的温度与二氧化钛氮化所需的温度相当，但实际上，二氧化锆较二氧化钛更难氮化。不论是二氧化钛氮化为氮化钛还是二氧化锆氮化为氮化锆都属于还原－氮化（钛和锆的化合价由 +4 变为 +3），实际反应中二氧化锆中的锆更能被还原，所以二氧化锆更能氮化。通过向氮化反应中引入一些较强的还原剂如金属镁或锌等有利于上述的还原－氮化反应。用于制备氮化钛的多种方法均可制备氮化锆，但温度等条件会有一些差别。

（5）氮化铬及氮化铌粉体的制备

铬的氮化物有 CrN 和 Cr_2N 等，CrN 为立方晶系，Cr_2N 为六方晶系。氮化铬（CrN）具有良好的物理和力学性能，是比目前应用较广的氮化钛更好的耐磨材料。氮化铬不仅具有硬度高、附着性好、致密等优点，而且，耐腐蚀性能优良。氮化铬还是氮化物中唯一具有反铁磁性的材料。在实际应用中，氮化铬多制成薄膜或涂层材料，离子束增强的化学气相沉积法、电弧蒸发法、磁控溅射法均可用于制备氮化铬薄膜。

氮化铬微粉的烧结性能差，而且在低于烧结温度的条件下氮化铬开始分解（1 400℃左右开始分解转变为 Cr_2N），所以单相氮化铬陶瓷的制备是困难的。氮化铬可以作为添加相来改进氧化铝、氧化锆等陶瓷的力学性能。工业上氮化铬通常由氮化铬或氢化铬与氮气、氢气的混合气体反应制备，或由金属铬与氨气在约 1 000℃反应制备。这种气固反应制备一般需要很长的时间。所以，有些新的方法被提出来制备超细氮化铬粉体，如高能球磨法、机械活化合成法、苯热法以及固相复分解反应等。球磨法以及机械活化合成法往往含有一定的杂质（来自器壁以及研磨的球体），而且粉体的颗粒形貌也不规则。苯热法需要较高的反应温度和高压装置，产量也较小。固相复分解反应以氯化铬或氧化铬为原料，使这些原料与氮化锂或氮化镁反应制备氮化铬。产物中有时会含有 Cr_2N 等，与具体的反应温度有关。除了以氯化铬、氢化铬和氧化铬为原料可以制备氮化铬以外，硫化铬也可以与氨气反应用于制备氮化铬粉体。

在氮化钛的制备中，已经谈到氨气作为氮源可以实现二氧化钛纳米粉体在相对低的温度下的氮化。依据这一经验，李耀刚等提出了以氧化铬纳米颗粒为原料制备氮化铬纳米粉体的方法。他们以 20～30 nm 的氧化铬为原料，在流动的氨气气氛中 800℃氮化 8 h，可以得到 40～80 nm 的氮化铬粉体。在更高的温度下氮化可以缩短反应时间，例如 900℃氮化 5 h，可以实现氧化铬完全转化为氮化铬。

（6）氮化铟粉体的制备

氮化铟（InN）是一种重要的发光材料，在制备光电二极管等光电装置以及太阳能电池等领域有着广阔的应用前景。但是，由于氮化铟的热稳定性较差，极易分解成为氮气和金属铟，所以氮化铟的制备比较困难。目前，制备氮化铟的常用方法是物理法，如脉冲放电法和气相沉积法。采用物理法制备的产品具有纯度高、粒径分布窄的优点，但是该方法需要大型的设备，并且产量低，难以大规模工业化生产。采用化学方法也可以制备氮化铟粉体，如铟的金属有机叠氮化物分解法，金属铟与氮气在微波等离子条件下反应以及铟的氟化物盐氮化法。采用这些方法可以制备出晶粒尺寸为 2～10 μm 的氮化铟粉体。

以晶粒尺寸为 10 nm 的 In_2O_3 为原料，采用氨气直接氮化法可制备晶粒尺寸为 50～300 nm 的 InN 粉体。利用这种粉体可以研究氮化铟的热稳定性以及光学性能。该方法制备的 InN 粉体中氮含量与理论值一致，纯度和结晶度高，并为全面研究 InN 的物理化学性能和发展这种有广泛应用前景的材料奠定了重要基础。

通过含铟化合物的稀溶液的沉淀反应，可以得到氢氧化铟沉淀，该沉淀产物经高温煅烧可以得到三氧化二铟。本发明所提及的含铟化合物可以是硝酸铟、氯化铟。将这些化合物配成 0.1～1 mol/L 的水溶液，在剧烈搅拌下，将氨水或氢氧化钠的稀溶液逐滴加入到含铟化合物的水溶液中，稀氨水或氢氧化钠溶液的浓度控制在 0.5～2 mol/L，沉淀反应的 pH 值控制在 10 左右，温度控制在 25～50℃。如溶液浓度过低则沉淀反应的产物过少；浓度过高也不宜，反应过快会造成最终产物颗粒过大。沉淀产物经过滤，先水洗、后醇洗，然后在 100～120℃干燥、研磨可以得到分散性良好的氢氧化铟，将该产物于 450～500℃煅烧 2～5 h，得到晶粒尺寸为 10～15 nm 的三氧化二铟。

将得到的纳米三氧化二铟放入石英舟中，装入管式气氛炉，通入氨气，氨气流量为 0.5～5 L/min，升温至 550～650℃，升温速率为 10～25℃/min，在此温度下，保温 2～8 h，然后，在流动的氨气下自然冷却至室温，得到纳米级氮化铟粉体，晶粒尺寸的范围是 50～300 nm。

如图 2.2-17 所示为自制的氧化铟纳米粉体的 TEM 照片。可以看出，其晶粒尺寸约为 15 nm。XRD 结果证明其为多晶的氧化铟粉体，其衍射峰明显宽化，对应其很细的晶粒尺寸。用氮吸附测定其比表面积为 95 m^2/g，假定为球形颗粒，可算出其平均晶粒尺寸为 13 nm，与 TEM 观察的结果相符。

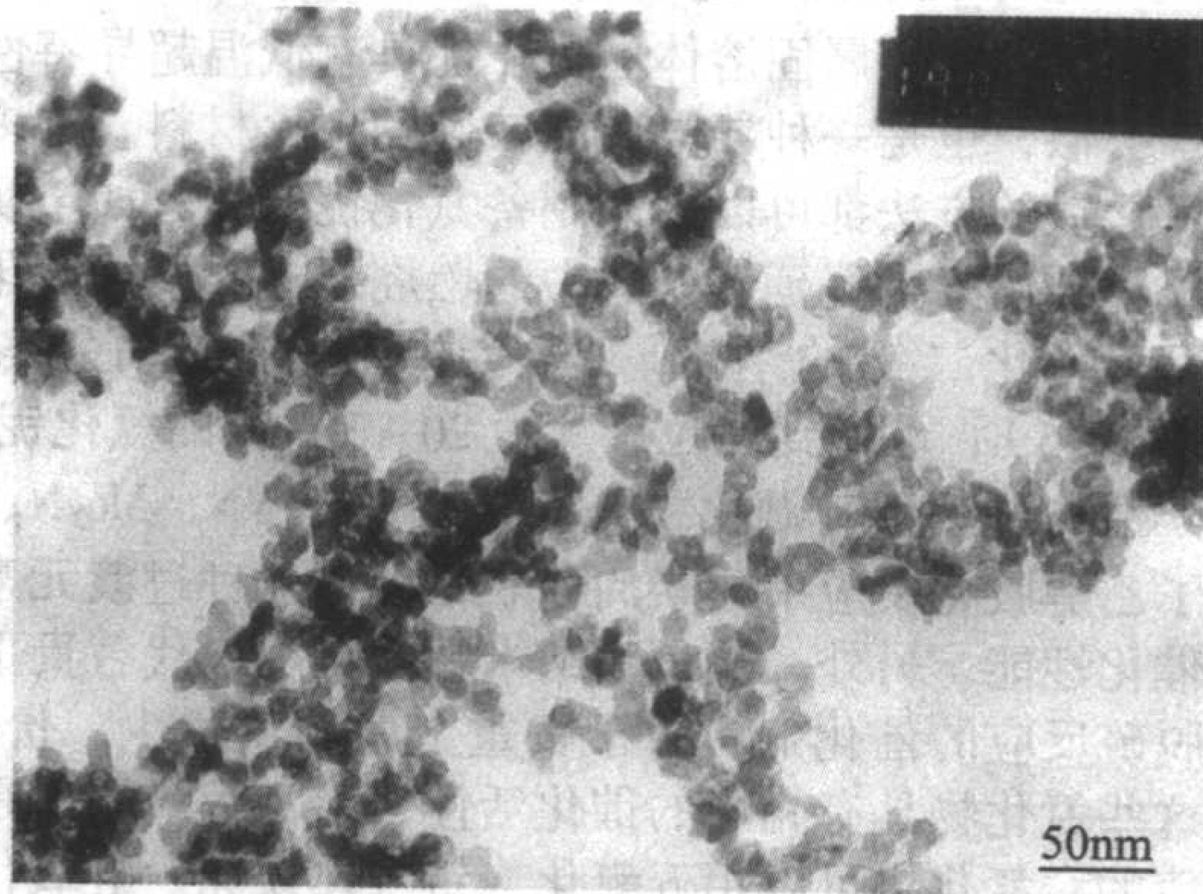


图 2.2-17 纳米三氧化二铟的透射电镜照片

如图 2.2-18 所示为以纳米氧化铟为原料，在流动的氨气中 600℃氮化 5 h 得到的氮化铟超细粉体的 XRD 图。图中峰 1 表示氮化铟（100）晶面衍射峰，峰 2 为（002）晶面衍射峰，峰 3 为（101）晶面衍射峰。其他的衍射峰都可归属为六方氮化铟的衍射峰。如图 2.2-19 所示为该氮化铟的 TEM 照片，氮化铟的晶粒尺寸在 50～300 nm 之间，大于原料纳米氧化铟的晶粒尺寸。这主要是由于氮化铟不够稳定，一旦生成，就有少量开始分解。我们对氮化铟的热稳定性进行了研究，在空气中氮化铟在 400℃左右开始明显氧化，在氮气中 595℃开始分解。知道了氮化铟的分解温度后，对制备条件等参数的优化有重要的参考价值，在制备中可以考虑采取多种物理化学方法使氮化反应在低于其分解温度的条件下进行。

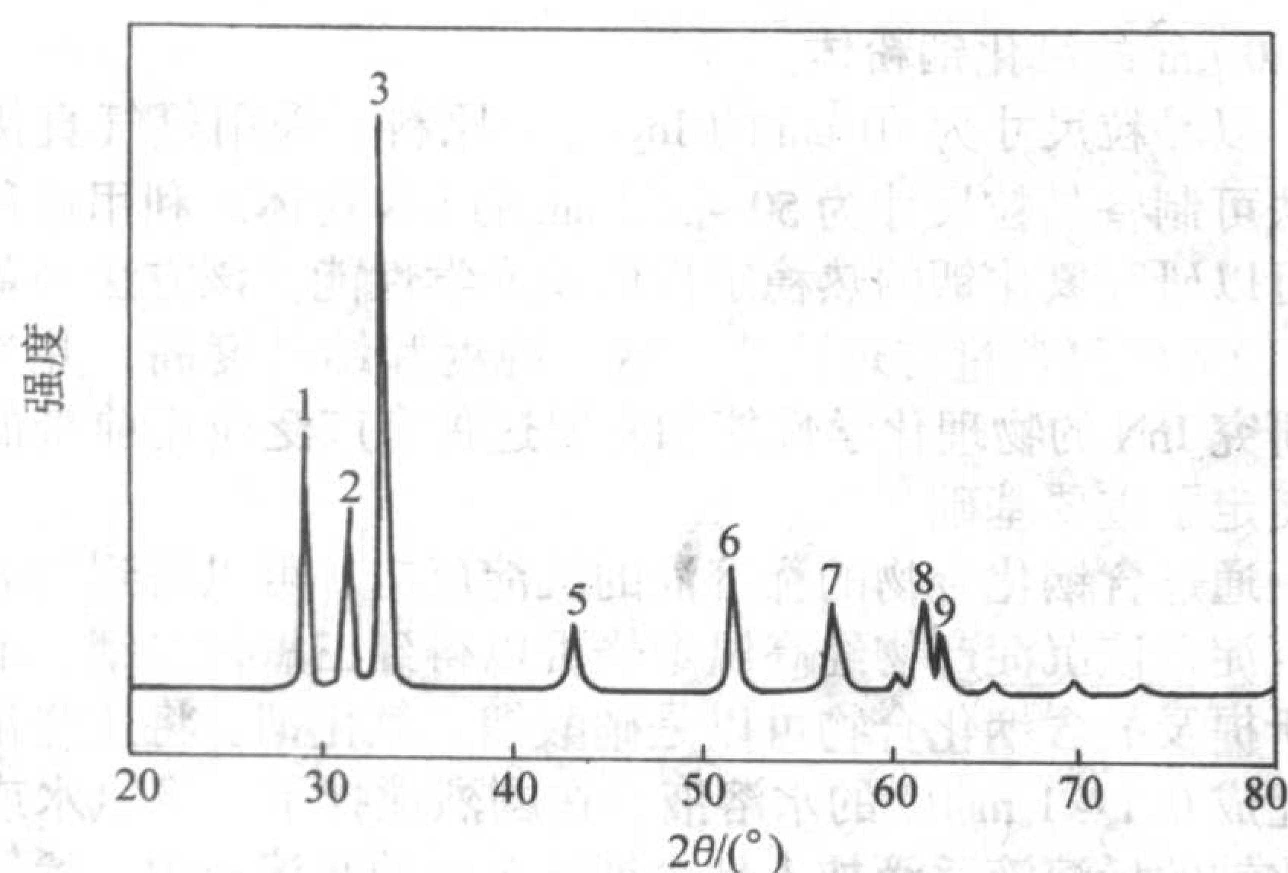


图 2.2-18 600℃氮化 5 h 超细氮化钼粉体的 X 射线衍射图

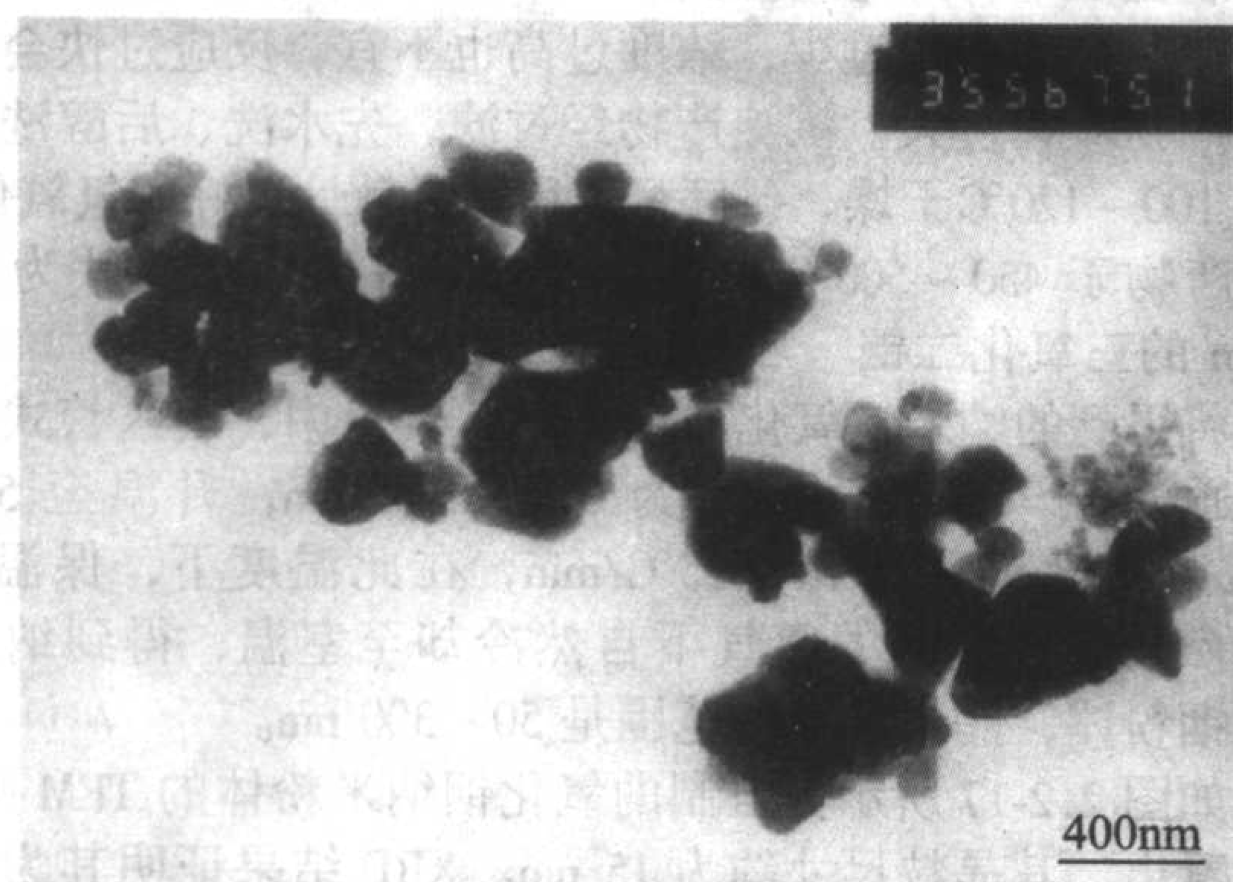


图 2.2-19 超细氮化钼粉体的透射电镜照片

(7) 其他氮化物

铌有多种氮化物，如 β-Nb_2N、γ-$Nb_4N_{3\pm x}$、δ-$NbN_{1\pm x}$、η-NbN、δ′-NbN、Nb_5N_6、Nb_4N_5 等。此外，氮还能固溶到金属铌中形成填隙式金属固溶体。氮化铌具有低温超导特性，与氮化钛类似，也是一种导电性能较好的耐火材料。许多用于制备氮化钛的方法都可以用来制备氮化铌粉体，如金属铌与氨气反应、高温自蔓延、氮气中的燃烧合成、机械活化球磨等。以五氧化二铌的纳米颗粒为原料，于流动的氨气中700℃氮化 5 h，可得到晶粒尺寸为 20～30 nm 的氮化铌。

其他的过渡金属氮化物还有不少，如 VN、Mo_2N，最近比较了乙醇胺化反应中元素周期表中前面几种过渡元素氮化物的催化性能。另外，氮化物纳米颗粒可用来代替贵重金属作为脱硫反应的催化剂。由于贵重金属储量稀少，价格高，如果这些氮化物具有相当的催化活性，在工程应用中是有重要价值的。氮化钒可以用五氧化二钒炭热还原、五氧化二钒氨气氮化、VCl_4 与 NH_3 反应化学气相沉积等进行制备。以三氧化钼、多钼酸铵或钼酸为原料在氨气中加热反应可以获得高比表面积的 Mo_2N 粉体，这些粉体有较高的活性，为了便于储存和进一步研究其性质，所制备的氮化物粉体需要在1%氧气与氧气的混合气体中做钝化处理，以防止暴露在空气中的氮化物粉体大量氧化。Afanasiev 提出了一种用六次甲基四胺（HMT）与多钼酸铵在常温下沉淀得到 $(HMT)_2(NH_4)_4Mo_7O_{24}\cdot 2H_2O$ 的方法，这种沉淀经干燥后在 550～800℃氩气气氛中热处理，得到 γ-Mo_2N。比表面积为 71～158 m^2/g，随热处理温度的升高而降低。550℃热处理得到的样品中还含有一定量的碳和氧，经过更高的温度处理碳和氧以一氧化碳的形式消除。这种制备方法用到的是在氩气气氛中的分解反应（不同于气固反应），所以具有大量制备 Mo_2N 的前景，但在催化应用中往往希望其比表面积能达到 200 m^2/g。该方法制备的 Mo_2N 颗粒为棒状及片状，颗粒的尺寸为几微米。所以如何改进制备条件来制备出比表面积更高、颗粒尺寸可控的 Mo_2N 粉体以满足催化剂的要求仍有大量工作要做。这种单一金属有机物分解的方法并不能扩展用于制备其他金属的氮化物，如 HMT 与多钨酸盐分解得到的是 WO_2，镍或钴的铵盐与 HMT 络合后的盐分解后只能得到相应的金属。Colling 等利用光电子能谱分析证明 Mo_2N 表面层往往是体心结构的氮氧化钼，而体相则是面心结构的氮化钼。采用类似于溶胶－凝胶的方法也可以制备 Mo_2N 粉体。该方法以 $MoCl_5$ 为钼源，将 Mo_2N 粉体溶解在乙氰中，以联氨为沉淀剂，可在低温下合成 Mo_2N 粉体。这种方法常被称作非水溶剂溶胶－凝胶制备法，也可用于制备氮化铝。但所制备的往往是氮化铝的前驱体，需要在氩气等气氛中进行后续的热处理方可得到结晶的氮化铝。这样制备的粉体的颗粒分布较宽，且往往含有一定量的氧。

2.6 常见碳化物粉体的制备

重要的碳化物粉体有 B_4C、SiC、TiC、Ti_3SiC_2、WC 和 Mo_2C 等。碳化物一般可由相应的金属粉体和炭反应或它们的氧化物与炭在惰性气体中反应来制备。

(1) 碳化硅粉体的制备

由二氧化硅与炭反应制备碳化硅的总化学方程式可表示为：

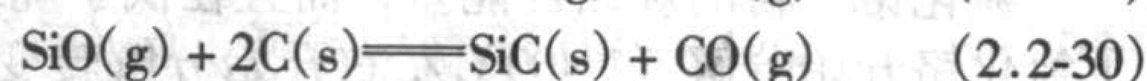


$$SiO_2(s) + 3C(s) = SiC(s) + 2CO(g) \qquad (2.2\text{-}28)$$

该反应实际上是分步进行的：



$$SiO_2(s) + C(s) = SiO(g) + CO(g) \qquad (2.2\text{-}29)$$



$$SiO(g) + 2C(s) = SiC(s) + CO(g) \qquad (2.2\text{-}30)$$

在前面的章节中已经提到固－固反应接触面小，需要高温而且较长的反应时间才能使原料充分反应。为了解决固－固反应速度慢的问题，二氧化硅和炭在反应前需要研磨并过筛，使原料之间有更多的接触面。另外，还可以用多种化学或物理方法实现原料之间的充分混合和快速加热。如 Dai 等用酚醛树脂、炭以及二氧化硅粉体混合，在惰性气氛中加热，酚醛树脂分解产生的炭可与二氧化硅更充分地混合，辅助以微波加热手段，可以将传统的炭热还原二氧化硅制备碳化硅的温度由 1 500℃降低到 1 180℃，而且反应的时间也由 2 h 缩短为 30 min。更重要的是由于反应温度降低和时间缩短后得到了传统方法无法得到的超细碳化硅粉体，XRD 分析表明产物主要为 β-SiC。将氯硅烷在甲苯与四氢呋喃的混合溶液中与熔融的金属钠反应，脱氯后可得到聚硅烷。然后将聚硅烷在惰性气氛中热解可以得到多孔的氮化硅泡沫。聚硅烷热分解制备碳化硅的受率可以达到 50%～60%。通过改变聚硅烷的形貌，还可以制备出碳化硅纤维。最近，Patel 等报道了制备直径为 30～80 nm 碳化硅纤维的方法，他们用聚硅烷（PCS）与聚苯乙烯混合（PS），在接近其软化温度的温度下纺丝，便制备了 PCS－PS 混合纤维，这种纤维经甲醛和盐酸的混合溶液处理后，再经过 200℃空气中热处理 1 h，然后于 1 000℃在氮气中热解，得到无定形的碳化硅纤维，经过 1 500℃热处理后，产物主要为 β-SiC。

(2) 碳化钨的制备

碳化钨可由金属钨与炭粉反应来制备。由于首先需要制备纯而细的钨粉，炭化反应所需的时间长，而且产物需要进一步磨细，方可得到可用的碳化钨粉体。在实际的反应中，需要过量的炭以保证钨充分反应，所以反应需要进一步处理除去残留的炭。钨与炭的反应可以表示为：



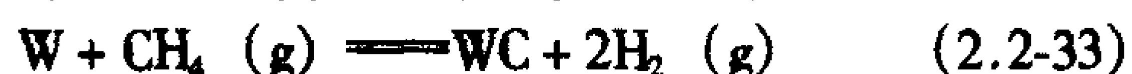
$$2W + C = W_2C \qquad (2.2\text{-}31)$$



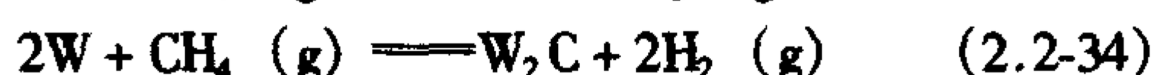
$$W + C = WC \qquad (2.2\text{-}32)$$

Koc 等提出了新的方法来制备碳化钨，该方法用甲烷代替炭来发生炭化反应。这样原来的固－固反应变成了气－固

反应。而且，可以用价格比金属低也更易制备的氧化钨为原料来制备碳化钨。该方法的特点是用烷烃分解产生的炭包覆氧化钨，然后粉体再与炭粉混合，在氩气或氢－氩混合气体中处理，1 100℃能形成氧化钨，1 400℃反应 2 h 可以得到比表面积为 3～5 m^2/g 的相纯的碳化钨。添加 20%（质量分数）的金属钴作为黏结剂，在流动的 10% H_2-Ar 混合气体中 1 500℃烧结 2 h，可得到接近理论密度的陶瓷。



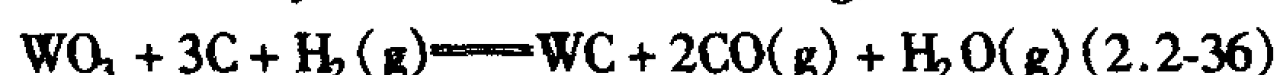
$$W + CH_4\ (g) = WC + 2H_2\ (g) \qquad (2.2\text{-}33)$$



$$2W + CH_4\ (g) = W_2C + 2H_2\ (g) \qquad (2.2\text{-}34)$$



$$WO_3 + 4C = WC + 3CO\ (g) \qquad (2.2\text{-}35)$$



$$WO_3 + 3C + H_2(g) = WC + 2CO(g) + H_2O(g) \qquad (2.2\text{-}36)$$

（3）碳化硼粉体的制备

碳化硼具有极高的硬度、较低的密度和良好的吸收中子的能力，所以碳化硼可以制成耐磨材料、研磨和抛光剂以及核工业的中子屏蔽材料。碳化硼可以由硼粉和炭粉反应来制备，但硼粉的价格高，限制了其生产和应用。以硼酸或氧化硼与炭粉的混合物为原料，在惰性气氛或真空条件下反应可制备碳化硼粉体，反应的总化学方程式可表示为：



$$4H_3BO_3 + 7C = B_4C + 6CO + 6H_2O$$

实际的反应可能是分三步进行的：



$$4H_3BO_3 = 2B_2O_3 + 6H_2O \qquad (2.2\text{-}37)$$



$$B_2O_3 + 3CO = 2B + 3CO_2 \qquad (2.2\text{-}38)$$



$$4B + C = B_4C \qquad (2.2\text{-}39)$$

制备碳化硼需要 1 400℃以上的高温，要使反应有较快的速度和转化率，反应温度需要保持在 2 000℃。Mondal 等提出了分解硼－碳聚合物的方法在低温下制备碳化硼粉体。在该方法中，首先硼酸与聚乙烯醇充分混合，干燥后将混合物在 400℃热解，然后在 800℃可得到碳化硼，XRD 结果显示粉体为多晶碳化硼。Alizadeh 等报道了优化硼酸与碳粉的质量比为 3.3～3.5，1 470℃反应 5 h，可以得到含游离碳 0.59～0.82%（质量分数）的碳化硼粉体。

（4）碳化钛粉体的制备

碳化钛可用二氧化钛与炭粉反应来制备，该方法得到的碳化钛颗粒往往大于 1 μm，比表面积也很低。碳化钛在催化和电化学等方面有较多的应用，所以，研究者尝试用新的方法来制备颗粒更细、比表面积更大的碳化钛粉体。这些尝试中包括通过化学方法使二氧化钛与炭粉更均匀地混合以及以比表面积更大、晶粒尺寸更小的锐钛矿相为原料来制备碳化钛。Preiss 等提出了通过制备过氧化钛与有机物的凝胶，经热解得到二氧化钛与炭均匀混合的前驱体，在氩气气氛中于 1 600℃反应，得到晶粒尺寸小于 1 μm 的碳化钛，其中氧含量为 1.2%～3.4%（质量分数）。

2.7 常见硼化物粉体的制备

二硼化钛（TiB_2）的制备：二硼化钛是一种硬度较大的耐火材料，其密度为 4.5 g/cm^3，熔点为 2 850℃，电阻率为 3.0×10^{-7} Ω·m，热导率为 66 W/（m·K），抗氧化温度为 1 100℃。在 1 000℃以下基本不溶于液态金属且能被多数金属所润湿。二硼化钛陶瓷舟常用于铝等金属的真空镀膜。二硼化钛粉体可以用炭热还原的方法来制备，化学方程式如下：



$$2TiO_2 + B_4C + 3C = 2TiB_2 + 4CO \qquad (2.2\text{-}40)$$



$$TiO_2 + B_2O_3 + 5C = TiB_2 + 5CO \qquad (2.2\text{-}41)$$

这两个方程式主要区别在于所用的硼源不同，式（2.2-41）用 B_2O_3 为原料，而 B_2O_3 在低于反应温度的条件下熔化，影响了硼在粉体中的均匀分布以及会阻碍颗粒内部的物质继续反应，上述反应约在 1 400℃以上的温度下进行。为了保证反应的充分进行炭往往是过量的，未参加反应的炭可以通过在空气中热处理或氢气中热处理的方法除去。最近 Saito 等人提出了用垂直式管式炉在 1 786～1 791℃温度下快速反应制备二硼化钛粉体的方法，在优化的 $TiO_2:B_2O_3:C$ 物质的量之比为 1:2:5.5 和氩气流中，可以制备出晶粒尺寸为 80 nm 的二硼化钛。

与上述方法制备二硼化钛粉体方法类似，以 Nb_2O_5、B_2O_3 和 C 在 1 500～1 800℃反应可以制备二硼化铌粉体（NbB_2）。式（2.2-41）中是这个化学过程的总反应，实际的反应中往往会生成碳化钛、硼的低价氧化物，用氧化硼为原料，反应中可能会生成 B_4C。这些在一些专业文献中都可以查到。最近也有机械化学方法来制备 TiB_2 粉体，如何实现规模化生产和控制产品的质量是这种方法所面临的难题。TiB_2 粉体烧结温度约为 2 000℃。在前面已经提到，二硼化钛陶瓷舟在真空镀铝等方面有较重要的应用，所以，应开发无压烧结技术并结合陶瓷成型技术直接烧成所需形状的二硼化钛陶瓷舟。

3 陶瓷成形中的制备科学

3.1 陶瓷成形的重要性

众所周知，在整个结构陶瓷材料的制备过程中，成形起着承上启下的作用，是制备高性能陶瓷及其部件的关键。成形过程造成的缺陷（微裂纹等）很难在烧结过程中消除，因此控制和消除成形过程中缺陷的产生是十分重要的，于是便促使人们深入研究成形新工艺。在干法成形、注浆成形等传统陶瓷成形的基础上，适合于制备高密度和复杂形状的各种新成形工艺应运而生，也使陶瓷成形过程中的制备科学研究（尤其是制备化学的研究）愈来愈显现其重要性。

3.2 几种新开发的成形技术

由师昌绪、李恒德和周廉主编出版的《材料科学与工程手册》第 7 篇无机非金属材料篇中详细介绍了七种陶瓷成形新工艺，分别是胶态成形（包括凝胶注模成形、直接凝固注模成形）、注射成形、流延成形、无模成形（Solid Freeform Fabrication，SFF）、激光选区成形、热压铸成形和等静压成形。原则上这七种较新的成形方法均可用于结构陶瓷材料及部件的生产和制造。本节就凝胶注模成形和陶瓷胶态注射成形中的最新研究进展，做一概述。

（1）凝胶注模成形延迟固化的研究

凝胶注模成形是 20 世纪 90 年代初由美国橡树岭国家实验室 Omatete 提出的一种新的陶瓷成形技术，它是将传统的注浆成形工艺与有机化学理论结合，首先将陶瓷粉料分散在有机单体和交联剂的水溶液中，制备成高固相体积分数的悬浮体（体积分数 > 50%），然后加入引发剂和催化剂，注入一定形状的模具中，利用有机单体的交联反应，使陶瓷粉料原位凝固在高分子弹性体中，利用该成形工艺能近净尺寸成形复杂形状的陶瓷部件。目前，该成形技术已成功应用于 Al_2O_3、ZrO_2、SiC、AlN、Si_3N_4 等结构陶瓷体系中。如图 2.2-20 所示为凝胶注模的工艺流程。

由图可知，在凝胶注模成形工艺中必须保证浆料注模之前不发生固化，必须控制浆料的固化过程，使固化延迟。在浆料诱导期内，浆料的流变特性基本保持不变。清华大学戴春雷、黄龙等进行了延迟固化的研究，他们摒弃了通过调节催化剂、引发剂的用量以及调节浆料温度的传统方法，而是采用改变浆料 pH 值，增强浆料中的离子强度、加入阻聚剂等方法延长固化过程。所得到的结论是：调节浆料至偏酸性或碱性，延长诱导期；除了 Fe^{2+}、Cu^{2+} 等能参与反应的离子外，一般不参与反应的离子强度越大，则聚合诱导期和反

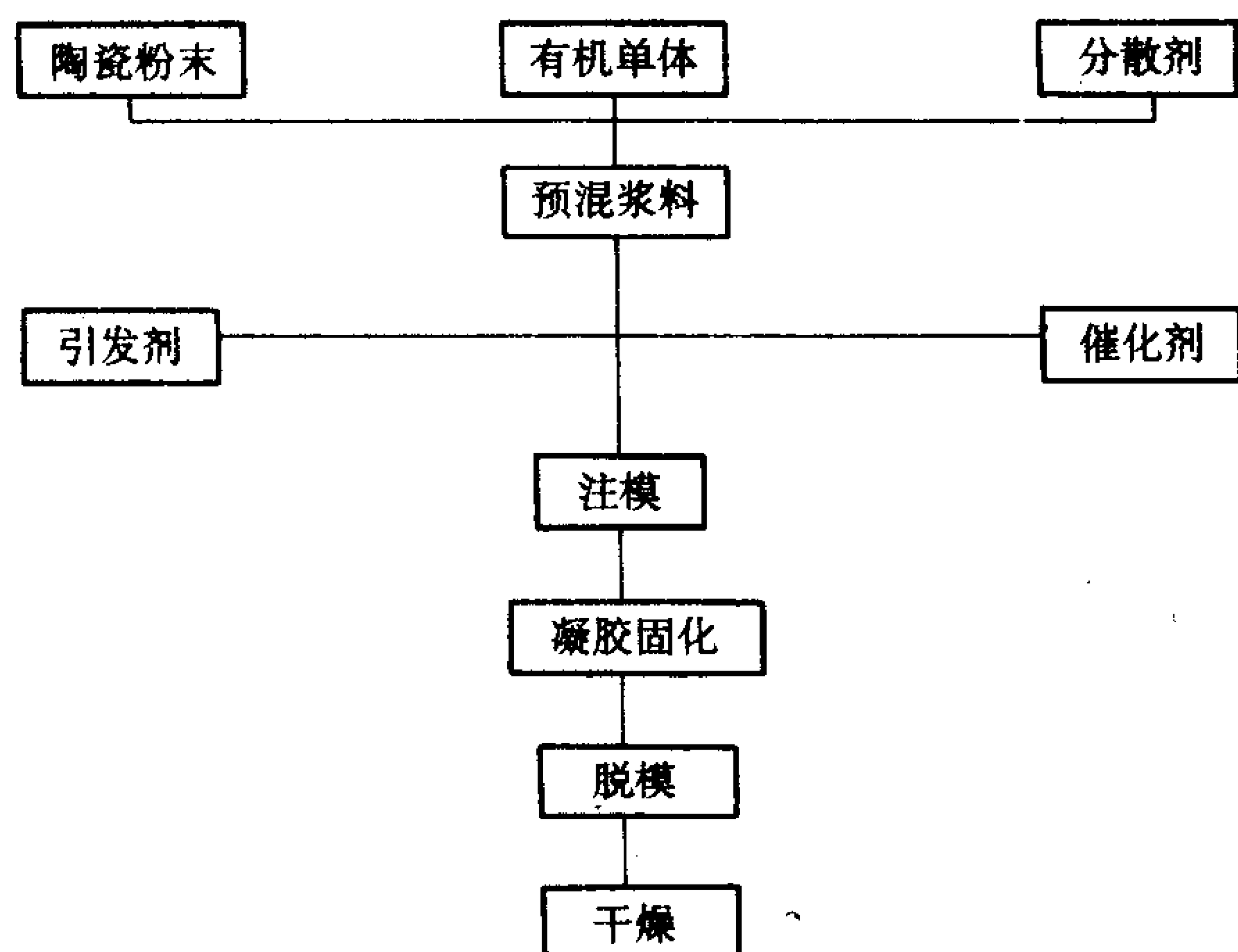


图 2.2-20　凝胶注模的工艺流程

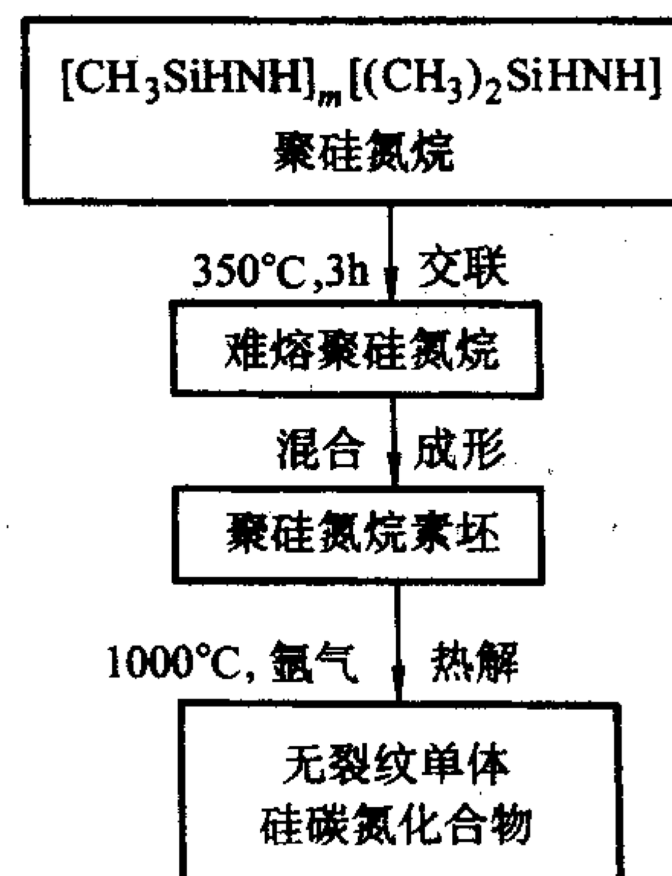


图 2.2-21　由金属有机前驱体低温直接制备 Si_xN_yC 材料

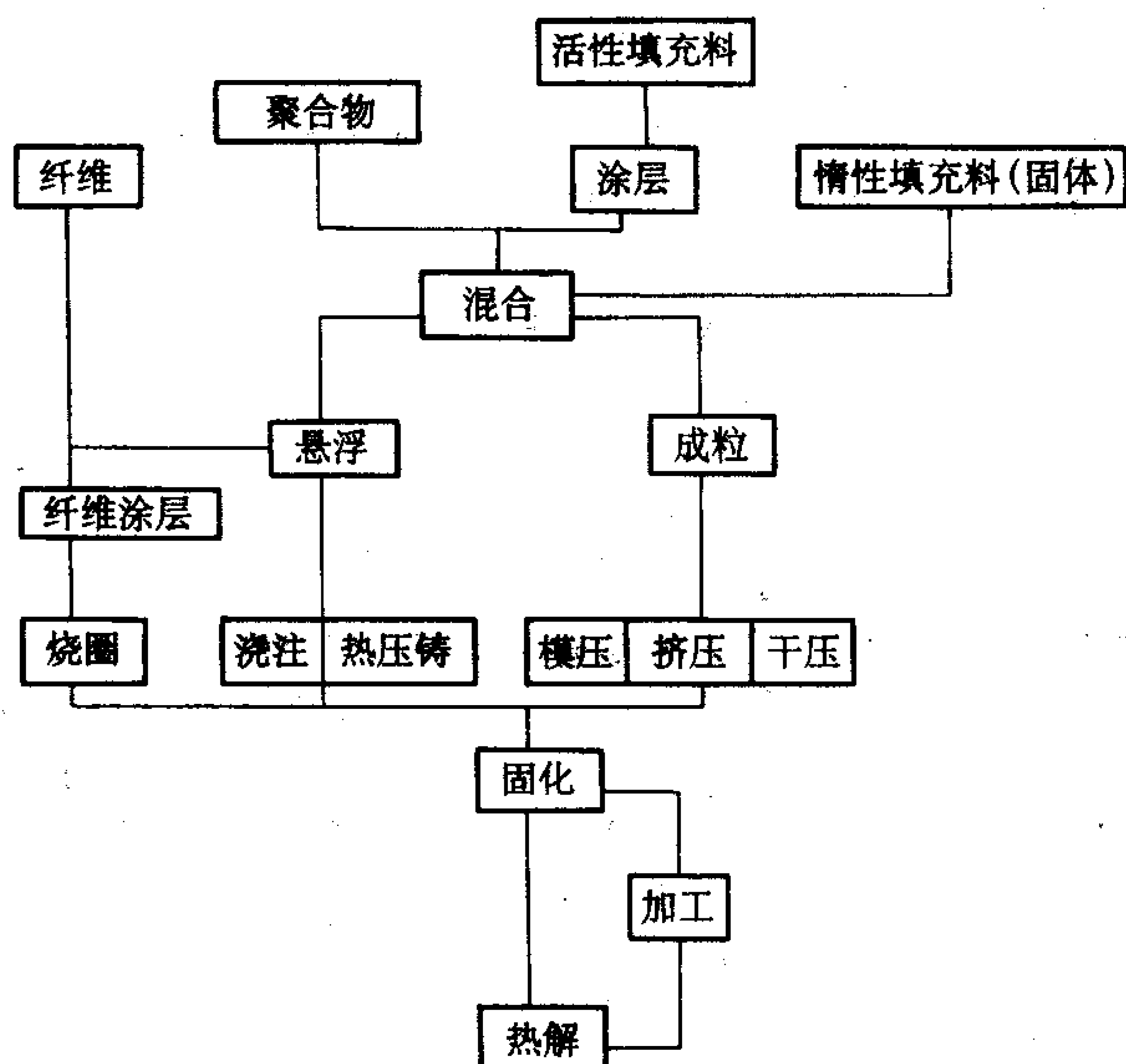


图 2.2-22　聚合物/填充物制备陶瓷的工艺流程

应期越长；加入阻聚剂可明显延迟固化，同时不影响坯体强度，Cu^{2+} 在低温下阻聚效果良好，吩噻嗪在高温下阻聚效果良好。

（2）陶瓷胶态注射成形

陶瓷胶态注射成形工艺是凝胶注模成形和注射成形的有机结合，实现了水基非塑性浆料的注射成形。在凝胶注模成形中，凝胶反应是通过温度诱发的，温度的稳定控制难度大且成本较高，尤其是大尺寸陶瓷部件易产生温度梯度而导致固化不均匀，而单体的聚合反应可以通过温度和压力共同作用引发陶瓷浆料固化。据报道，杨金龙等研究了不同温度条件下压力对氧化铝浆料固化过程的影响，压力既能缩短聚合诱导期，同时也可加速聚合反应速率，压力的作用是聚合活化体积和凝胶效应综合作用的结果。通过温度、压力共同作用，能更有效地控制陶瓷浆料的固化。

4　烧结过程的高温物理化学

块体陶瓷的烧结过程是一个十分复杂的高温过程，涉及制备科学中许多物理、化学的问题。本节试图就近十年新开发的烧结方法，阐述其重要性。

（1）由聚合物热解直接制备陶瓷

先进结构陶瓷材料如碳化硅、氮化硅的传统制备方法采用无压（PS）、热压（HP）、反应烧结等方法烧结。由于 Si-C 和 Si-N 的共价特性和低的扩散系数，从而导致高的烧结温度和烧结添加剂的使用，导致第二相残留在晶界处，使材料在高温下的力学性能大为降低。R. Riedel 等于 1992 年首先提出金属有机前驱体低温直接制备致密的硅基非氧化物陶瓷的工艺，它在 1 000℃条件下，不需添加任何烧结助剂制成相对密度高达 93% 的陶瓷材料。如图 2.2-21 所示为制备无裂纹单体 Si_xN_yC 材料的工艺流程。制备的硅碳氮材料机械强度达 375 MPa，维氏硬度高于反应烧结的 Si_3N_4，达 9.5 MPa，在氩气气氛中可稳定至 1 400℃，而在氮气气氛中稳定至 1 600℃。

P. Greil 提出了聚合物诱导的净尺寸陶瓷的制备方法，在低黏度聚合物中，填充物颗粒生成一个稳定的刚性网络，为聚合物分解转换成陶瓷提供了一个大的交界区域，并认为反应生成碳化物、氮化物或氧化物的元素或化合物是 Al、B、Si、Ti、$CrSi_2$、$MoSi_2$ 等。如图 2.2-22 所示为由聚合物/填充物制备陶瓷的工艺流程图。其制备方法为我们提供了一个有益途径，扩展了陶瓷工作者制备烧结体的思路。

（2）氧化物的反应烧结

非氧化物结构陶瓷材料的反应烧结，如 Si_3N_4、SiC 早在 20 世纪 70 年代前后就发展成为成熟工艺。反应烧结的最大特点是反应烧结坯体不收缩，尺寸不变，原料价格低廉以及交界处无玻璃相存在。然而氧化物反应烧结，如氧经铝反应烧结（Reation Bonding of Alumium Oxide，RBAO）是由德国 N. Classen 等于 20 世纪 80 年代末提出的。如图 2.2-23 所示为 RBAO 工艺的示意图。起始粉料为金属铝粉（通常体积分数为 30%～60%）和 Al_2O_3 粉末组成的混合物，铝粉粒径为 20～200 μm，经砂磨机磨成 1 μm 的细小颗粒，为改善显微结构和力学性能往往加入 5%～20%（体积分数）的 ZrO_2 微粉，由于金属 Al 的塑性，所以素坯强度较普通陶瓷材料素坯的强度高一个数量级。

在反应烧结阶段，金属铝粉转变为纳米尺寸的 α-Al_2O_3 颗粒，经计算约有 28% 的体积膨胀，在 1 200℃以上的烧结阶段，坯体收缩抵消膨胀，原始混合物中的"老" Al_2O_3 颗粒与新生成的 α-Al_2O_3 颗粒结合，并晶粒生长。事实上，RBAO 工艺是通过固/气和液/气反应进行的，反应速率是由氧扩散控制的，服从抛物线反应规律且与金属 Al 颗粒尺寸呈很强烈的关系。与 RBAO 相似，氧化物反应烧结的另一个成功例子是反应烧结莫来石复相材料（RBM）。

（3）低温活化烧结

结构陶瓷材料的低温活化烧结是降低制备成本、减少能源消耗、保护环境的一个重要方法。较高的烧结温度所带来的高成本是限制高性能结构陶瓷得到广泛应用的一个重要原因，同时结构陶瓷材料烧结温度的降低又有可能导致显微结构上的变化。当前，国际上陶瓷材料的低温烧结主要体现在

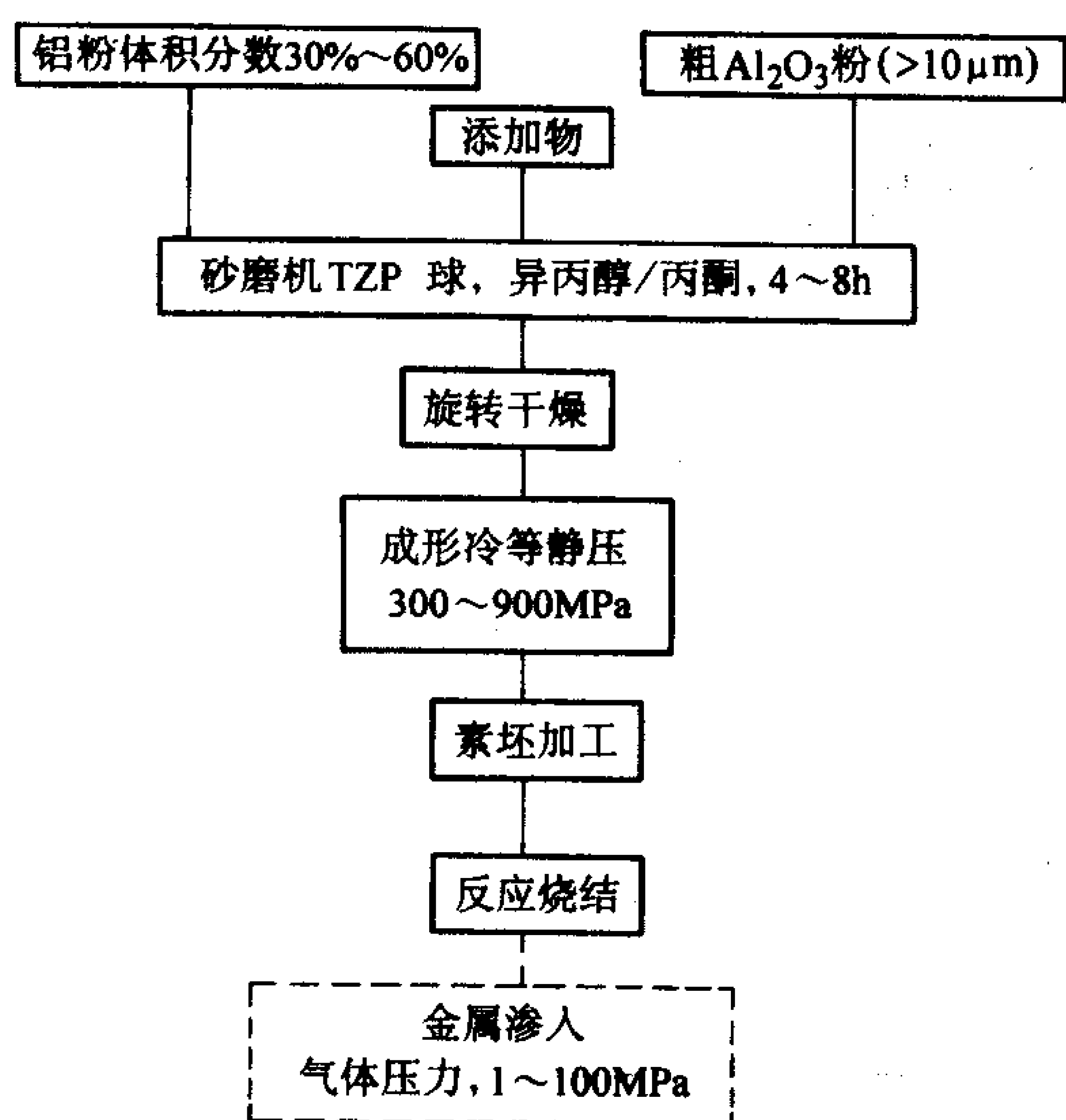


图 2.2-23 RBAO工艺的示意图

三方面：增加原料的活性；通过液相烧结达到降低材料烧结温度的目的；采用新的烧结技术降低材料烧结温度，如微波烧结、脉冲电流烧结等。

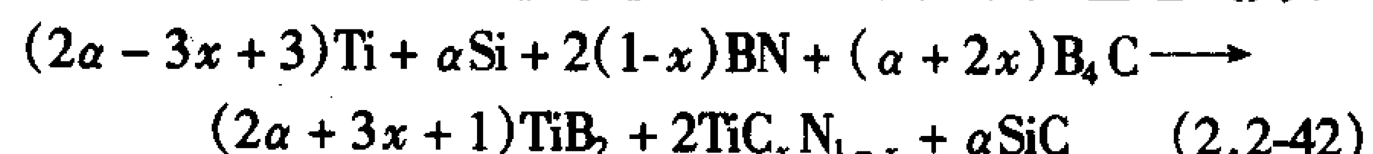
(4) 机械力化学合成

近几年，机械力化学合成（mechano-chemistry synthersis）受到科学家和工程师们的极大注意，其原因在于用这种方法制备的材料具有独特的显微结构和性能。华南理工大学和瑞典Lulea技术大学撰文介绍了氧化物陶瓷、生物陶瓷、Sialon陶瓷复合材料合成的机械力化学效应研究的进展，称为软机械力化学合成方法。机械力化学（MC）反应发生在低碳条件下，生产成本低，将该方法用于工业化生产各种陶瓷材料具有相当大的应用前景。通过选择适合的原料和研磨条件，机械力化学合成的方法可用于制备很多高性能陶瓷材料。作者认为采用该方法可加速并简化合成反应，减少能量和原材料消耗，既经济又环保。最后，作者就进一步开发提出了建议。依本文作者所见，此法更适宜制备粉末，如ZrO_2、Sialon陶瓷粉末。

(5) 原位合成技术

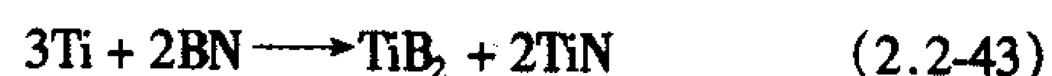
原位（in-situ）合成技术是制备结构陶瓷材料的重要方法之一，主要优点是工艺简单、成本低，不仅可实现特殊的显微结构设计，可获得近净尺寸产品，又可实现材料的多层复合。

张国军等采用原位合成技术制备了一系列复相陶瓷，又通过原位技术制备了板晶复合材料。现以板晶增强复相陶瓷的原位反应设计为例进行介绍。研究的材料系统为TiB_2-TiC_xN_{1-x}-SiC三元系统，其中包括3个二元系统，即TiB_2-TiC_xN_{1-x}、TiB_2-SiC和TiC_xN_{1-x}-SiC，原始化学反应通式为：

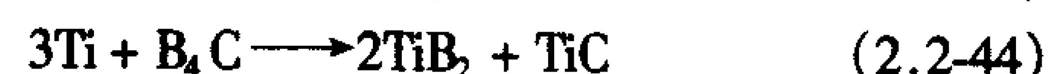


$$(2\alpha-3x+3)Ti+\alpha Si+2(1-x)BN+(\alpha+2x)B_4C \longrightarrow (2\alpha+3x+1)TiB_2+2TiC_xN_{1-x}+\alpha SiC \quad (2.2\text{-}42)$$

式中，$x=0\sim1$；α为任意正整数。反应式包含的子反应有：



$$3Ti+2BN \longrightarrow TiB_2+2TiN \quad (2.2\text{-}43)$$



$$3Ti+B_4C \longrightarrow 2TiB_2+TiC \quad (2.2\text{-}44)$$



$$2Ti+Si+B_4C \longrightarrow 2TiB_2+SiC \quad (2.2\text{-}45)$$

结构陶瓷的制备科学内涵丰富，是一个综合的物理和化学的过程，但其中更多地涉及到化学问题。最近一二十年，结构陶瓷材料的制备科学进展特别迅速，新的工艺方法（包括粉体的制备、成形和烧结技术三方面）不断涌现，这首先得益于人们对陶瓷制备科学的重视。当今，结构陶瓷材料已从20世纪50～60年代以经验、手工生产为主步入向制备科学方向的发展，因而使材料的性能，尤其是重复性和可靠性大为改观。本章只是挑选其中重要的涉及制备科学的方面做一简要介绍，以开拓读者的思路。具体针对某一材料的制备科学问题，在本篇后面的各相关章节中详细介绍，在内容上可能会有某些重复，实属难免。纵观21世纪材料研究，结构陶瓷材料也不例外，将更多趋向于多学科的交叉，多相材料如陶瓷/陶瓷、陶瓷/聚合物以及它们各自的精细复合将是结构材料发展的重要方向之一；与此同时纳米尺度的结构陶瓷以及结构陶瓷功能化、功能陶瓷结构化也有望成为新的生长点。

编写：潘振甦（中国科学院上海硅酸盐研究所）
张青红（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第 3 章　氧化物陶瓷

1　氧化铝陶瓷

氧化铝是目前应用最广的氧化物材料之一，包括单晶材料和多晶材料。单晶氧化铝较为有意义的用途是人造宝石和激光晶体，主要利用它的结构性能和光学性能。多晶氧化铝有着较悠久的历史，由于其原料来源广，价格低，具有硬度大、耐磨、耐高温、抗氧化、耐腐蚀、电绝缘性高和介电损耗低等特性，所以在结构陶瓷、电子陶瓷和生物陶瓷等方面均占有重要的地位。氧化铝基材料的主要市场是耐火材料、磨料、白瓷和工程陶瓷。

1.1　矿物资源和氧化铝的制备

1.1.1　矿物资源

铝在自然界中的含量较多，仅次于硅，丰度占 8% 左右。氧化铝的储量丰富，最常见的是以不纯的氢氧化物的形式存在，并由此构成铝矾土矿。铝矾土（约含 Al_2O_3 60% ~ 80%）为一水硬铝石（α-$Al_2O_3 \cdot H_2O$），还有铁矾土（约含 Al_2O_3 50% ~ 70%），主要是一水硬铝石（α-$Al_2O_3 \cdot H_2O$）、一水软铝石（γ-$Al_2O_3 \cdot H_2O$）和/或三水铝石 $Al(OH)_3$ 的不纯混合物。常见的含铝矿物见表 2.3-1。

表 2.3-1　常见的含铝矿物

名称	Al_2O_3 含量/%	SiO_2 含量/%	碱金属含量/%	相对密度	硬度
刚玉（Al_2O_3）	100	—	—	3.9 ~ 4.0	9
一水软铝石（$Al_2O_3 \cdot H_2O$）	85	—	—	3.01 ~ 3.06	3.5 ~ 4
一水硬铝石（$Al_2O_3 \cdot H_2O$）	85	—	—	3.3 ~ 3.5	6.5 ~ 7
三水铝石（水铝矿）	65.4	—	—	2.35 ~ 2.42	2.5 ~ 3.5
蓝晶石（$Al_2O_3 \cdot SiO_2$）	63.0	37.0	—	3.56 ~ 3.68	4.5 ~ 7
红柱石（$Al_2O_3 \cdot SiO_2$）	63.0	37.0	—	3.15	7.5
硅线石（$Al_2O_3 \cdot SiO_2$）	63.0	37.0	—	3.23 ~ 3.25	7
霞石 [(Na, K)$_2$O·Al_2O_3·2SiO_2]	32.3 ~ 36.0	38.0 ~ 42.3	19.6 ~ 21.0	2.63	5.5 ~ 6
钾霞石（$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）	32.3	38.0	29.5	2.4 ~ 2.6	6
长石 [(Na, K)$_2$O·Al_2O_3·6SiO_2]	18.4 ~ 19.3	65.5 ~ 69.3	11.0 ~ 11.2	—	—
白云母（$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$）	38.5	45.2	9.7	—	2
白石榴石（$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$）	23.5	55.1	21.5	2.45 ~ 2.5	5 ~ 6
钠长石（$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$）	19.4	68.8	11.8	2.61	6 ~ 6.5
方沸石（$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$）	23.2	54.5	14.0	2.25	5
绢云母（$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$）	38.4	45.2	11.7	—	—

续表 2.3-1

名称	Al_2O_3 含量/%	SiO_2 含量/%	碱金属含量/%	相对密度	硬度
高岭石（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$）	39.5	46.4	—	2.58 ~ 2.6	1
明矾石（KAl $(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$）	37.0	—	11.3	2.60 ~ 2.80	3.5 ~ 4.0
冰晶石（$3NaF \cdot AlF_3$）	24.3	—	—	2.95 ~ 3.01	2 ~ 3

1.1.2　化学合成

由于起始原料的不同，氧化铝的化学合成方法可以分为以下几种。

（1）干法生产氧化铝

粗氧化铝经氯气处理可使杂质变为氯化物挥发，所得氧化铝熔块疏松多孔，容易粉碎。如图 2.3-1 所示为干法生产氧化铝的生产流程。

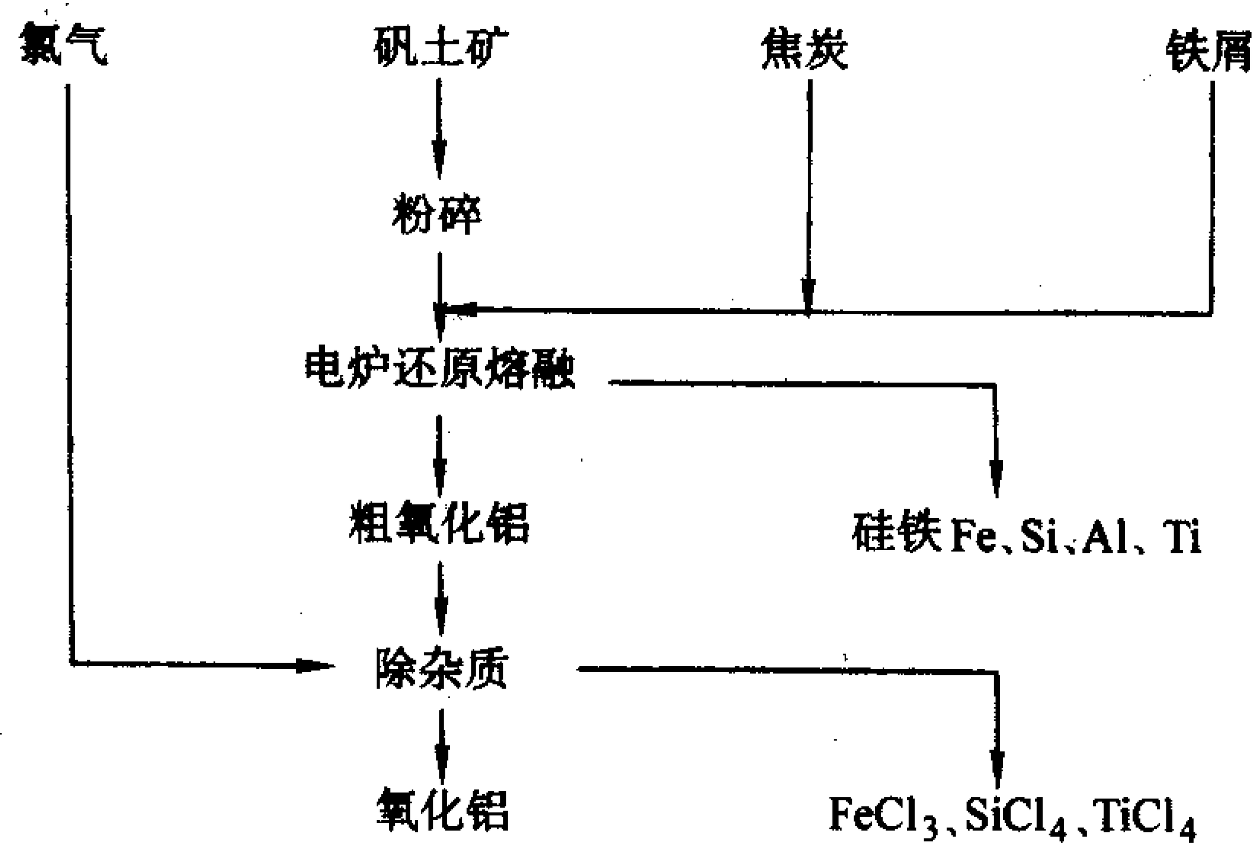


图 2.3-1　干法生产氧化铝的生产流程

（2）拜耳工艺生产氧化铝

铝矾土采用拜耳（Bayer）工艺提纯，以除去 SiO_2、Fe_2O_3 和 TiO_2 等杂质，获得纯度为 99.5% 的氧化铝产品。拜耳工艺生产氧化铝的具体工艺流程如图 2.3-2 所示。铝矾土提纯分若干个步骤，首先经过物理精选（破碎、研磨、过筛），然后经过水热浸煮处理。为获得含有离子的溶液，加入石灰石、苏打，处理压力为 0.5 MPa，温度为 150 ~ 160℃。其中氢氧化铝和大量的硅杂质分别以铝酸钠和硅酸钠的形式进入溶液。不溶的固体杂质如 TiO_2 和 Fe_2O_3 经过滤作为红泥而被去掉。冷却后，借助向溶液中通二氧化碳气体得到三水铝石的沉淀，经过滤得到三水铝石，从而达到脱硅的目的。由于沉淀在非均相系统中进行，温度、氧化铝的饱和度以及晶核的数量会影响颗粒的大小。同时，由于沉淀物中盐类的存在，当水蒸发时，沉淀物的颗粒之间会形成固相的桥接，从而发生团聚。煅烧温度约在 180℃时三水铝石通过平行于（0001）的裂缝张开而开始脱水，并形成具有较大比表面积、多孔态的氧化铝相。在约 400℃煅烧时其比表面积达 350 m^2/g；随温度升高，由于烧结现象的出现，比表面积下降，在 800℃时比表面积降至 100 m^2/g；在约 1 150℃的温度下，形成 α-Al_2O_3。平行于（0001）裂缝在最后 α-Al_2O_3 形成后还清晰可见，α-Al_2O_3 的颗粒大小和形状取决于原始氢氧化铝的

结构以及在煅烧时发生的一系列相变。

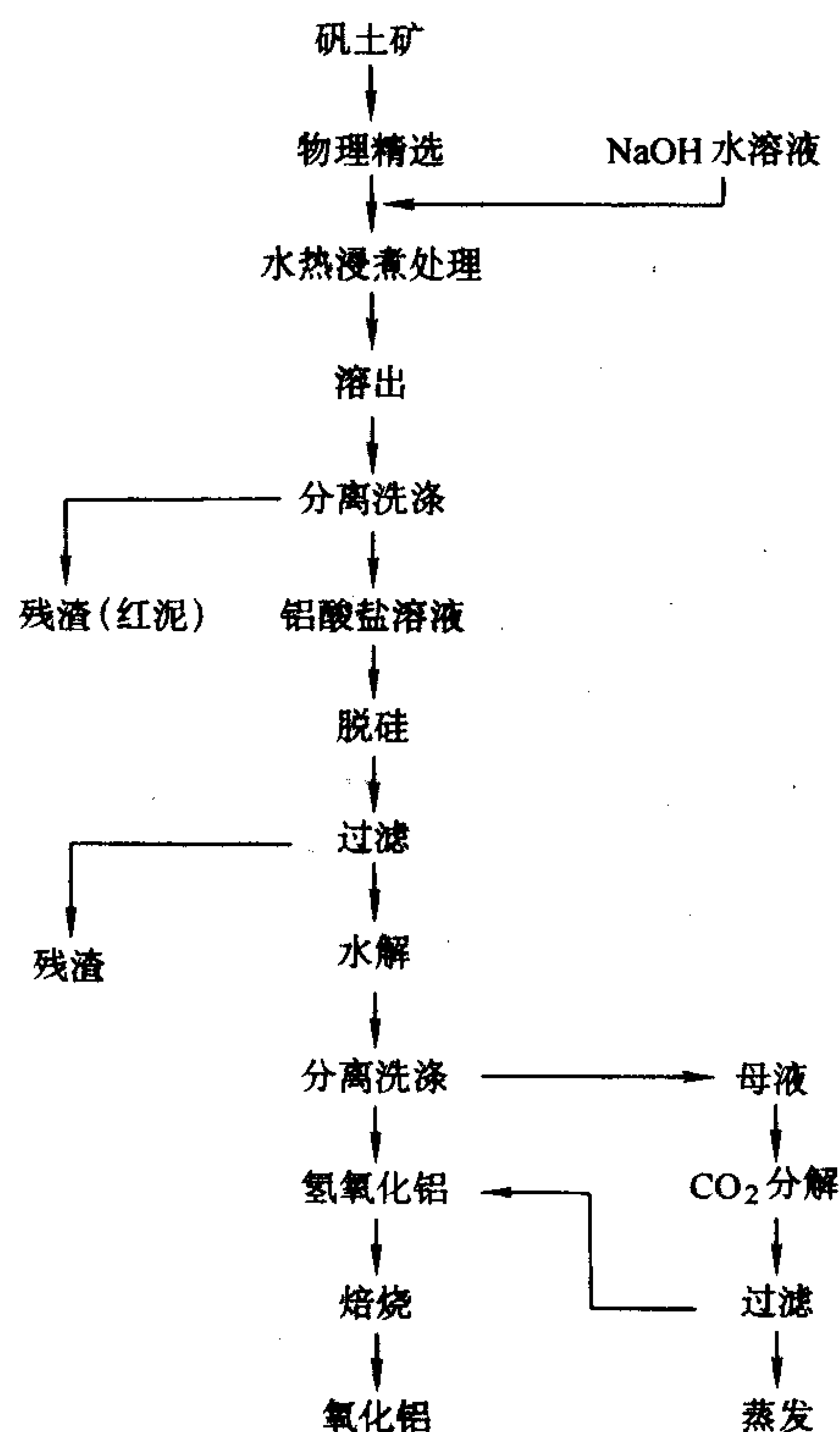


图 2.3-2 拜耳法生产氧化铝的工艺流程

没有矿化剂存在时，α-Al_2O_3 的结构保持了氢氧化铝的结构，但在气孔间的晶壁上生长了小的晶粒，团聚物与原始的三水铝石保持一种假形态关系。煅烧氧化铝的这种虫蛀状精细结构常被称为珊瑚结构。随温度升高，晶粒长大。在 1 600℃ 以上被烧结成块状陶瓷材料。

拜耳工艺生产的有大量团聚体的粉体必须经过研磨使晶粒分开，从而使粉末有高的堆积密度并有利于降低成形素坯的气孔率。研磨的程度取决于沉淀和煅烧工艺。强化研磨可以生产出很细的氧化铝粉体，但同时也有可能通过研磨介质引入过量的杂质。

在拜耳法生产氧化铝的工艺过程中，有大量的氢氧化钠溶液进入三水氧化铝的结构内，这种钠杂质又不易用后续的洗涤法除去，这是拜耳法制备氧化铝的不足。在一些场合，如电子陶瓷对钠的含量要求很严，由于工业氧化铝中含有钠杂质，且粒度又不能完全满足高技术陶瓷工业的要求，故高纯度、超细的氧化铝粉体通常是用无机盐或其水化物、金属有机化合物（醇盐）来制备的。

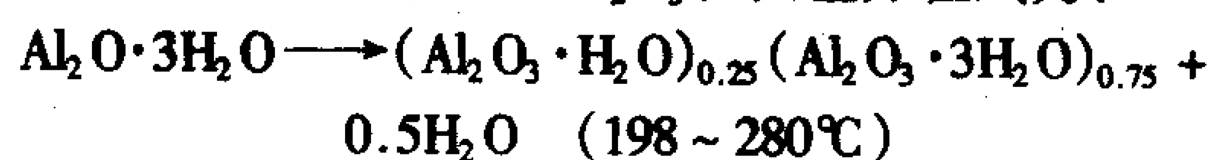
(3) 黏土焙烧法

将纯净的黏土（高岭石，$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$）在 500～600℃下焙烧，脱水成偏高岭石（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）。进一步将其分解为 Al_2O_3 和 SiO_2，此时可用盐酸或硫酸提炼成铝盐溶液，残留物为 SiO_2。将该溶液过滤，最终氢氧化铝沉淀出来，再经煅烧即得工业氧化铝。

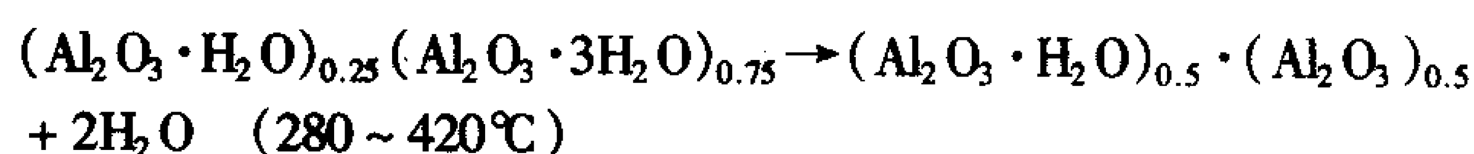
1.1.3 α-氧化铝粉体的制备方法

(1) 氢氧化铝热分解

根据原料来源的不同和对产品要求的不同，氢氧化铝热分解方法又有多种。最常用的生产方法是以工业氢氧化铝为原料，添加适当的矿化剂，以焙烧的方法使氢氧化铝分解并发生晶型转换，最终获得 α-Al_2O_3。反应方程式为：



$$Al_2O \cdot 3H_2O \longrightarrow (Al_2O_3 \cdot H_2O)_{0.25}(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)_{0.75} + 0.5H_2O \quad (198 \sim 280℃)$$



$$(Al_2O_3 \cdot H_2O)_{0.25}(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)_{0.75} \rightarrow (Al_2O_3 \cdot H_2O)_{0.5} \cdot (Al_2O_3)_{0.5} + 2H_2O \quad (280 \sim 420℃)$$

接着一水软铝石全部分解为氧化铝。最终在 1 100～1 300℃ 时转变为 α-Al_2O_3 粉体，并伴有放热现象。该方法得到的粉体颗粒形状近似为圆球形，由取向不同的假六方晶体组成，颗粒大小为 50～150 μm。当原料粉末较细、矿化剂和煅烧条件选择适当时可获得较细粒度的产品。

(2) 水热法

水热法是指含铝原料在水沸点以上的高温高压条件下发生化学合成反应及热分解反应等，并产生晶型转换制备 α-Al_2O_3 粉体的方法，根据原料不同可以分为以下两种方法。

1) 水热合成法　金属铝丝、粉或片与水在 100 MPa 的压力下以及 500℃ 以上的条件下，金属铝可被氧化成 α-Al_2O_3，总的反应式为：



$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2 \uparrow$$

2) 水热分解法　以氢氧化铝或氧化铝为原料制备 α-Al_2O_3 粉体。制备过程中，氢氧化铝先在 450℃ 及 50 MPa 压力下分解为水和多种变体氧化铝，然后发生晶型转化，最终产物为 α-Al_2O_3 粉体。

水热法制备粉体的纯度取决于原料的纯度，由于制备过程简单，可避免带入杂质。产品的粒度与原料粒度和反应温度有关。原料粒度细、反应温度低时，产品粒度也越细；反之，粒度较粗。产品的颗粒由单个晶体或多个晶体相互嵌布组成，形状近似为圆球形，晶粒分布较均匀，发育较完整。

(3) 铵明矾热解法

铵明矾热分解的反应式为：



$$2NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 2NH_3 + 4SO_3 + 13H_2O$$

采用铵明矾热分解制备的 α-Al_2O_3 粉体纯度可以大于 99.8%，比表面积为 6 m^2/g，平均粒径为 0.3～0.5 μm，粉体活性好，可用于制作高性能的氧化铝陶瓷。

(4) 有机铝水解法和热分解法

此法是以有机含铝化合物为原料，制备高纯、超细粉体，又可以分为烷基氧化物法和不饱和羧酸盐热分解法。

1) 烷基氧化物水解法　以氨水为催化剂，使 AlR_3 或 Al（OR）$_3$（R 为烷基）在 H_2O-NH_3 系统中水解，反应式为：



$$AlR_3 + 6H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3ROH + 3H_2$$



$$Al(OR)_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3ROH$$

一般认为，该方法是制备高纯超细 α-Al_2O_3 粉体的最佳方法。

2) 不饱和羧酸盐热分解法　将聚合的不饱和羧酸盐（如聚丙烯酸铝等）在 400～600℃范围内热分解，再进一步将得到的产物加热至 1 000℃以上，使其转化为 α-Al_2O_3。

1.1.4 高纯氧化铝的制备

高性能新型陶瓷，尤其是透明氧化铝，需要高纯氧化铝原料来制备，要求达到 99.999% 以上或更高的纯度。通常是将高纯金属铝转变成硫酸铝铵[$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]，硫酸铝铵在适宜的温度下易溶于水，溶液经过滤和净化后进行重结晶或再沉淀，然后，经过低温煅烧、分解制备高纯的氧化铝。生产高纯氧化铝粉末的另一种技术是溶胶-凝胶工艺。

1.1.5 纳米 α-氧化铝粉体的制备

纯氧化铝熔点高，氧化铝粉体高温烧结时液相少，难以烧结，需要依靠对原料进行粉碎磨细，增加晶格缺陷，使晶粒活化或加入添加剂使之与氧化铝形成有限的固溶体或低共熔液相来达到烧结的目的。因此采用传统陶瓷制备工艺制出的氧化铝陶瓷，晶粒尺寸大，抗弯强度在 300 MPa 左右，这

在一定程度上限制了它的广泛应用。对于多晶材料来说，晶粒愈小，强度愈高。

近年来，纳米陶瓷受到了人们的关注，由于这种细晶粒材料的晶界数量大大增加，晶界变薄，使晶界物质对材料的负影响降到最低；其次，细晶粒不易造成材料的穿晶断裂，有利于材料断裂韧度的提高。因此细晶粒氧化铝陶瓷，成为材料科学工作者的主要研究目标之一。由于氧化铝的烧结温度较高，极易导致晶粒的异常长大，因此制备细晶粒氧化铝陶瓷非常困难。制备超细氧化铝粉体是制备细晶粒氧化铝的关键技术之一。

纳米级的过渡型氧化铝相很容易制备，但它具有很差的烧结行为，这是由于在烧结过程中，γ-α 氧化铝转变具有很高的势垒，导致了很低的成核密度，使得烧结体的晶粒粗化。因此，制备出晶粒小于 100 nm 的氧化铝粉体是制备细晶显微结构氧化铝陶瓷的关键。

制备 α-Al_2O_3 纳米氧化铝粉体最大的困难是氧化铝的相转变温度过高，使得制备的粉体晶粒长大，因此在低温下完成 γ-α 相转变是关键。许多结果表明，使用添加剂可以影响相变过程。Wakao 在 γ-Al_2O_3 中添加不同含量的氧化物，可较大幅度地降低 γ-Al_2O_3→α-Al_2O_3 的相变温度。如添加 CuO 和 Fe_2O_3 可将其相变温度降到 1 050℃左右。Bye 在 γ-Al_2O_3 粉中加入 Cr 和 Fe，结果表明，2%的 Fe 可使相变温度降到 1 100℃，5%的 Fe 可使相变温度降到 995℃，但 Cr 对其无作用。Dynys 在 $Al(OC_4H_9)_3$→γ-Al_2O_3 转变过程中加入少量的 MgO、Cr_2O_3 或 Fe_2O_3，发现 MgO 和 Cr_2O_3 对相变无影响，而 Fe_2O_3 可以提高其相变驱动力。但这些添加剂会影响氧化铝粉体的纯度。除此之外，另外一种能有效降低相变温度并且可控制显微形貌的方法是加入晶种。即在 sol-gel 法中加入 α-Al_2O_3 晶种，并且随晶种浓度的增加，α-Al_2O_3 颗粒也可以由蠕虫状转变为软团聚状。Rajendran 发现利用晶种和硝酸盐可将相变温度降至 950℃，并获得了小于 60 nm 的 α-Al_2O_3 粉体。Kamiya 报道了采用 sol-gel 法可在 500℃制备 α-Al_2O_3 粉体，所用的原料为 $Al(o\text{-}secC_4H_9)_3$，但没有报道粉体的特征。Panchula 采用 WC 机械球磨，先促使部分 γ-Al_2O_3 转变为 α-Al_2O_3 晶种，这些氧化铝晶种能有效地促进 γ-Al_2O_3 转变为 α-Al_2O_3，使得相变温度大大降低。Shelleman 采用协同的方法降低了 γ-Al_2O_3 的转变温度，即采用外加晶种和 V_2O_5 液相相变助剂，晶种的作用降低了成核能量势垒，液相的生成降低了物质传输的活化能。由此可知，在液相辅助相变的过程中，通过控制成核和生长，为制备纳米级的氧化铝粉体提供了强有力的技术支持。

为满足精密氧化铝陶瓷的需要，高性能的氧化铝粉体已经问世，它具有化学纯度高（≥99.999%）、钠含量低（Na_2O≤0.000 1%）、颗粒细（≤0.1 μm）、α-Al_2O_3 含量高（α 相≥99%）、真密度大（≥3.96 g/cm^3）等特殊性能。

由这些方法制造的高纯品级氧化铝对陶瓷和耐火材料来说是很有意义的，这些不同品种的氧化铝粉体包括煅烧、低钠、活性、片状、熔融和超细等多种品质。关于这些不同品级的氧化铝粉体的应用在随后的章节中论述。

1.2 氧化铝结晶学

氧化铝有 α、β、γ、δ 等多种变体。其中 α、γ 是两种主要晶型，但只有 α-Al_2O_3 是热力学稳定的相。α-Al_2O_3 属刚玉结构，三方晶系，R$\bar{3}$C 空间群。其晶格参数为：a_0 = 0.54 nm，α = 55°17′，Z = 2，晶体结构表述为：O^{2-} 近似于六方紧密堆积，即 ABABAB 型，Al^{3+} 占据了 2/3 的八面体空隙位置。如果以六方大晶胞表示，则其参数为：a_0 = 0.475 nm，c_0 = 1.297 nm，Z = 6。铝离子的分布是有一定规律的，即同一层和层与层之间的铝离子间的距离应保持最远，符合鲍林规则。氧化铝的结构可以认为是氧离子的六方紧密堆积，氧离子的半径为 0.135 nm，在氧离子层间由半径较小的铝离子（0.054 nm）填充，每一个铝离子结合六个氧离子，占据 2/3 的八面体位置，这样就保持了电荷平衡。晶格由氧离子层和铝离子层间隔排列而成，如图 2.3-3 所示。不同的铝离子层排布取决于其中空位的位置。将氧离子层分为 A 层和 B 层，铝离子层分为 a、b 和 c 三层，完整的空间排布为：

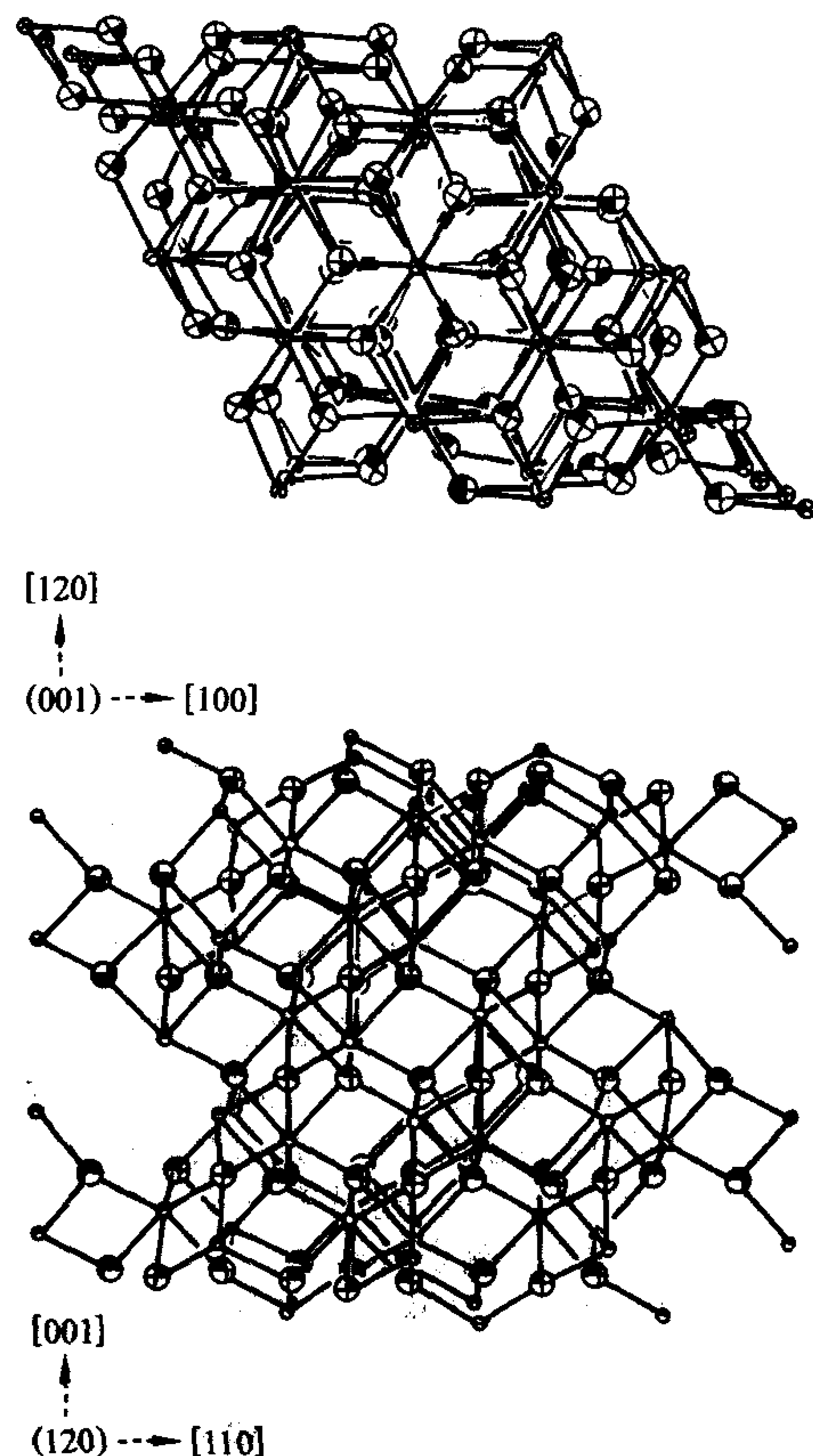


图 2.3-3 α-Al_2O_3 的晶体结构示意图

A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c-A，只有六层氧离子或序列 a-b-c 重复两次后，晶格才开始重复，每一个晶胞有两个原胞。晶格参数见表 2.3-2。由晶格参数得出的理论密度为 3.985 g/cm^3。

γ-Al_2O_3 是另一种常见的相，γ-Al_2O_3 为面心立方结构，接近尖晶石型结构。氧离子形成立方密堆积，铝离子填充在间隙中。它的密度小，且高温下不能存在。由于是松散结构，因此可以利用它来制造特殊用途的多孔材料。概括起来有四种途径可以得到 γ-Al_2O_3。

① 含锂的铝硅酸盐和铝磷酸盐熔体冷却时可以得到明显结晶或致密的 γ-Al_2O_3。

② 在电解氧化铝电极上得到。

③ 当氢氧化铝在 600 ~ 950℃范围内加热可以得到 γ-Al_2O_3 细分散立方晶体。

④ 非立方晶系 α-Al_2O_3 的变体。

其他过渡型氧化铝的晶格参数见表 2.3-2。

1.2.1 氧化铝不同物相间的转变关系

由图 2.3-4 可知，氧化铝的变体种类繁多，但氧化铝的各种变体只有在一定的条件下才能存在。α-Al_2O_3 是氧化铝所有的晶型中最稳定的也是最主要的晶型，从 γ 向 α 转变的

表 2.3-2　氧化铝不同晶型的结构参数

相	晶型	空间群	原胞分子数	晶胞参数/nm a	b	c	角度	密度
α	六方（斜方）	D_{3d}^6（R3C）	2	0.475 9	—	1.299 2	—	3.98
γ	四方	—	—	0.562	0.780	—	—	3.2
δ	正交	—	12	0.425	1.275	1.021	—	3.2
	四方	—	—	0.790	—	2.34	—	—
η	立方（尖晶石）	O_h^7	10	0.790	—	—	—	2.5
θ	单斜	C_{2h}^3	4	1.124	0.572	1.174	103°20′	3.6
χ	立方	—	10	0.795	—	—	—	3.0
	六方	—	—	0.556	—	1.344	—	—
	六方	—	—	0.557	—	8.64	—	—
κ	六方	—	28	9.71	—	0.178 6	—	3.1～3.3
	六方	—	—	9.70	—	0.178 6	—	—
	六方	—	—	1.678	—	0.178 6	—	—
ι	正交	—	4	0.773	0.778	0.292	—	3.71
	正交	D_{2h}^9或C_{2v}^6	3	0.759	0.767	0.287	—	3.0

起始温度在1 000～1 100℃之间，但在这一温度范围内相变十分缓慢。研究发现在很高的温度下煅烧，所得到的粉体中仍然含有γ-氧化铝。γ-氧化铝的密度较小，不同的资料有不同的结果，约在3.2 g/cm^{3}左右。当γ-氧化铝向α-氧化铝转变时，伴随着14.3%的体积收缩，这一体积变化对氧化铝的烧结不利。为了有利于烧结，防止变形开裂，通常应将原料经过高温煅烧后使γ-Al_2O_3转变成为稳定的α-Al_2O_3才能使用。

1.2.2　氧化铝的晶体缺陷

为了减少应变能，晶体中的单个全位错，有时分解成布氏矢量小的复合位错。在氧化铝晶胞底面上产生滑移的全位错的布氏矢量位$\frac{1}{2}<11\bar{2}0>$，用b_0表示，b_0为氧化铝的晶向单位矢量，具有这种布氏矢量的全位错可以做如下分解反应：

$$\frac{1}{3}[11\bar{2}0] \to \frac{1}{3}[10\bar{1}0] + \frac{1}{3}[01\bar{1}0]$$

一个布氏矢量为$b_0\frac{1}{3}<11\bar{2}0>$的全位错可以分解成两个布氏矢量为$b_1\frac{1}{3}<11\bar{2}0>$的不完全位错，通过这种反应生成的位错称为部分位错或半位错。由晶格位移量可知，全位错布氏矢量为b_0，而半位错布氏矢量为$b_0/\sqrt{3}$；因此这种由一个全位错分解成两个半位错的反应，可使位错的弹性应变能减小。

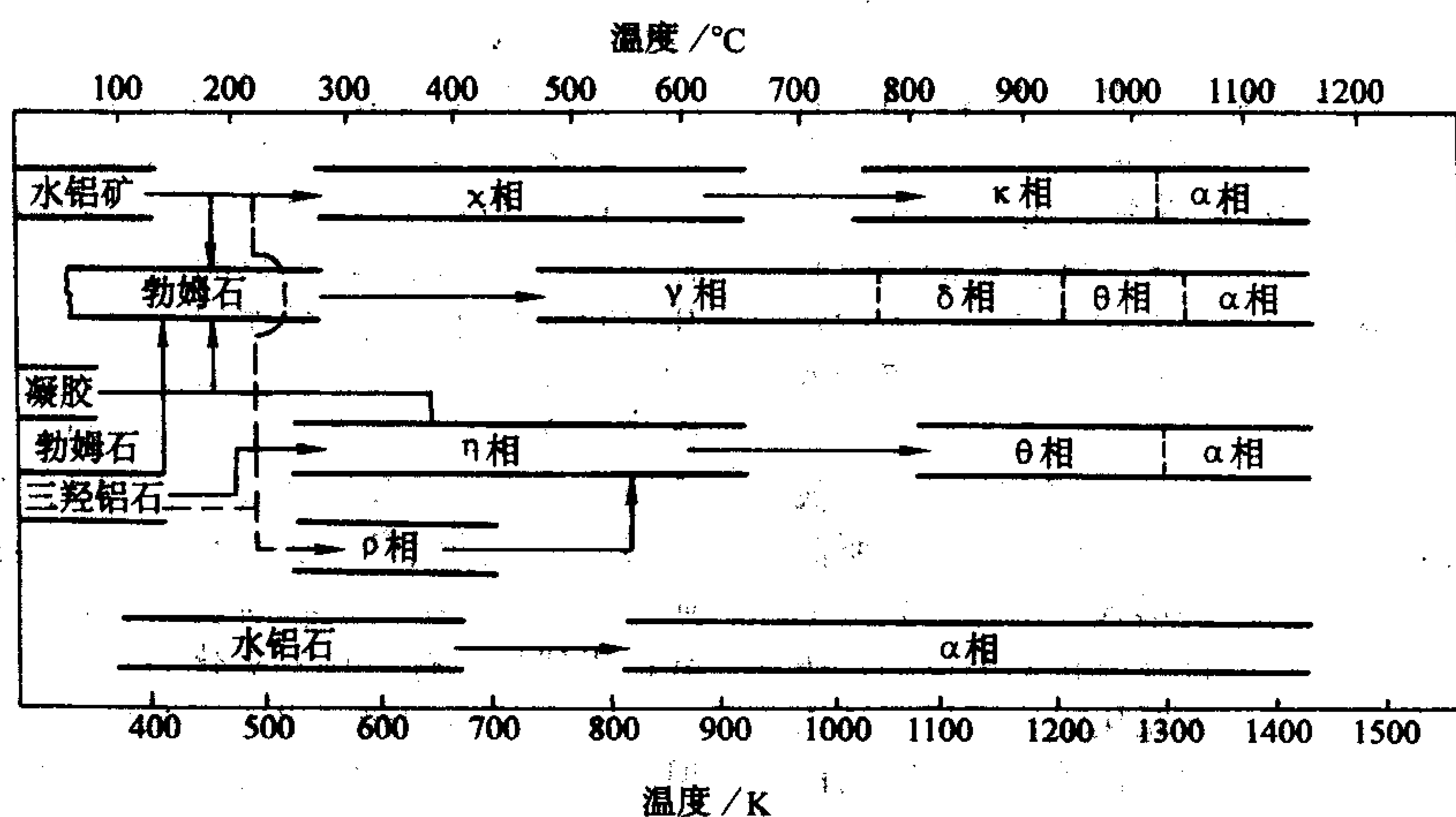


图 2.3-4　$Al(OH)_3 \to Al_2O_3$的演变过程

还可以得出，布氏矢量$\frac{1}{3}<10\bar{1}0>$是氧化铝晶体中氧离子点阵晶格方向的单位矢量。因此产生具有这种布氏矢量的位错并不引起氧离子堆垛顺序的变化，但引起铝离子堆垛顺序的变化，这种离子堆垛方式与正常情况不同的区域称为堆垛层错，其他位错产生后，则这种位错消失。产生这样的层错，需要额外的能量，因此，从减小应变能的角度来看，并非所有的全位错都需要分解成为部分位错，同时即使产生分解反应，由于部分位错间距越大，堆垛层错的面积越大。所以并非是部分位错的间距可以很远，而是有一个平衡距离。

一对部分位错之间含有的堆垛层错称为扩展位错。扩展位错的宽度由部分位错弹性排斥力和层错能的平衡所决定。氧化铝的层错能约为0.1～0.25 J/m。实际上观察到的氧化铝陶瓷中的位错分解反应为：

$$\langle 10\bar{1}0\rangle \to \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0\rangle + \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0\rangle + \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0\rangle$$

$$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle \to \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0\rangle + \frac{1}{3}\langle 01\bar{1}0\rangle$$

氧化铝中可能的缺陷机制见表2.3-3。

结晶完好的氧化铝的非化学计量比是很小的，因此有人认为氧化铝的缺陷主要是肖特基缺陷，但有很多的实验结果可以用弗伦克尔缺陷来解释，因此，究竟哪种缺陷占主要地位还有争论。

在很高的温度时，如接近熔点时，肖特基缺陷的浓度接近10^{-12}，但这比由杂质引起的缺陷浓度要小得多。

表 2.3-3 氧化铝中可能的缺陷机制

缺陷类型	形成的方程式和平衡常数	形成自由能 H_j/n/eV	exp（S_j/nk）
Al的弗伦克尔缺陷	$Al_{Al}^{X} - Al_i^{\cdots} + ''' V'''_{Al}$ $[V'''_{Al}] = [Al_i^{\cdots}] = K_{F(Al)}^{1/2}$ $K_{F(Al)}^{1/2} = 1.32 \times 10^{18} \exp(-4.45/kT)$ (cm^{-3})	10.0 8.3 4.45	约为 10^{-4}
O的弗伦克尔缺陷	$O_O^X \leftrightarrow O''_i + V_O$ $[V_O] = [O''_i] = K_{F(Al)}^{1/2}$	7.0 7.1 5.7	
肖特基缺陷	$null \leftrightarrow 2V'''_{Al} + 3V_O$ $V'''_{Al} = \frac{2}{3}[V_O] = (\frac{2}{3})^{3/5} K_S^{1/5}$ $K_S^{1/5} = 1.36 \times 10^{19} \exp(-3.83/kT)$ (cm^{-3})	5.2 4.1 3.83	约为 10^{-4}
本征电子缺陷	$null \leftrightarrow e' + h'$ $[h'] = [e'] = K_i^{1/2}$ $K_i^{1/2} = 3.14 \times 10^{19} T^{3/2} \exp(-5.18/kT)$ (cm^{-3})	5.18	150

1.3 不同品级氧化铝粉体的制备及应用

不同品级的氧化铝粉体有不同的物理、化学性质，应该有不同的应用范围。下面分别论述。

1.3.1 熔融和片状氧化铝粉体的制备和应用

片状耐火材料氧化铝粉的纯度为99.9%。片状氧化铝广泛用于氧化铝-石墨耐火材料和低水泥含量以及超低水泥含量的可浇注的耐火混合物。

片状氧化铝的生产是通过加热煅烧过的氧化铝制备的直径为2 cm的小球，加热温度大于1 925℃但恰好低于熔化温度，直到几乎100%的细α-氧化铝晶粒转变为大的（40～200 μm）、六角形的长条形片状晶粒为止。片状氧化铝的晶粒硬而且致密，并具有良好的导热性以及高的抗压强度。通过对片状氧化铝进行破碎和分级，可以制得颗粒分布范围很大的粉体。

生产熔融氧化铝的工艺是混料、装炉和在Hingins电弧炉中熔化。熔融氧化铝的晶粒结成块状，需破碎以获得所需的颗粒尺寸。生产的熔融氧化铝有两种形式：白色的和褐色的。白色的熔融氧化铝是用煅烧过的拜耳氧化铝制造的，按碱金属的含量可分成不同的品级，这种氧化铝广泛用于高温耐火砖以及整块的耐火材料。褐色熔融氧化铝是用只除去部分杂质（如硅、铁）的铝矾土制造的，残留的杂质使产品的熔化温度降低约50℃，但它比白色的熔融氧化铝坚硬得多，并具有更好的抗磨损性能，这种不太昂贵的材料在商业上用作高炉槽的耐火材料和感应炉的炉衬。

1.3.2 磨料

氧化铝磨料在商业上用作砂轮和砂纸（金刚砂）。合成磨粒的常规方法包括：熔化氧化铝粉，加入MgO以控制晶粒尺寸，熔体凝固。虽然这种方法被广泛应用，但存在以下缺点：冷却速度的改变使产品的晶粒尺寸变化很大，而且生成了镁铝尖晶石；破碎坚硬的磨料和研磨需付出大的代价和能耗；要达到熔化所需的高温带来高能耗。

氧化铝磨料也可通过胶体的溶胶－凝胶生产工艺制造。在这一工艺中加入酸使含水的假一水软铝石被胶溶成胶体分散物，溶胶用镁盐掺杂并凝胶化，接着进行干燥、破碎和过筛，然后煅烧得到α-氧化铝。这就使生产细的硬磨料所消耗的能量远远小于研磨致密α-氧化铝所需的能量。在1 350℃煅烧得到的氧化铝粉的晶粒尺寸为300 nm，较由熔体得到的熔融氧化铝颗粒小得多，而且改善了磨损性能。

1.3.3 纤维

以氧化铝为基的硅酸铝陶瓷纤维已商品化。高氧化铝含量的硅酸铝耐火材料（氧化硅的含量小于28%，质量分数）的最大用途是作为高温低热容量炉子的耐火材料。非连续的或棉状的纤维可作为短纤维棉、毡、毯、纸和板。短纤维棉是用高岭土基材料的熔体经过纺丝或空气喷射而成。只有熔体含有相当数量的氧化硅才适合于这些工艺，因此所获得的纤维在耐热方面受到限制，妨碍了在陶瓷基复合材料中的应用。含有52%氧化铝的纤维能用作1 250℃的隔热材料，含65%氧化铝的纤维可用至1 450℃。

在20世纪70年代采用溶胶－凝胶工艺，以碱性氯化铝盐为原料制造出了非连续的氢氧化铝纤维，在溶胶中掺入氧化硅起抑制晶粒生长的作用。制造纤维棉是通过对黏度受控制的溶胶进行干离心纺丝而得到生丝，然后将生丝煅烧成陶瓷丝。这一工艺与高岭土基熔体的工艺相比，优点在于允许使用较低氧化硅含量的氧化铝。因为在这一工艺中流动性是不需要考虑的因素，从而使获得的纤维更耐高温。典型的商业化氧化铝纤维的室温断裂强度超过1 GPa。值得注意的是纤维仍然只含有96%的氧化铝。

70年代后期研制出了连续氧化铝纤维，并已投入生产，但生产规模比前述的隔热纤维小得多。商业化连续纤维用氧化铝前驱体溶液、溶胶或泥浆悬浮液进行干纺、拉制或挤压制备生丝，再将生丝分阶段进行煅烧，以获得陶瓷纤维。该工艺能从多方面适应所使用的配方，但必须小心控制复杂的工艺条件。

由无定形的前驱物制备的纤维，其显微结构显示，在生成热力学稳定的α-氧化铝之前，形成不同的中间过渡相氧化铝。温度升高时，晶粒长大和气孔缩小，同时伴随着不同的过渡相氧化铝生成。在制备过程中，添加氧化硅和氧化镁的主要作用分别是增加过渡相氧化铝的稳定性和抑制晶粒的长大。

晶粒长大和由此引起的强度下降限制了纤维作为陶瓷基体材料的补强相的温度。除此之外，如果纤维不处于热力学稳定态，则可能发生相变。最近的进展是由熔体生长单晶氧化铝纤维，采用改进的Czochralski方法，即定边喂膜生长（EFG）。在该工艺中纤维通过一小直径的钼坩锅生长并连续绕在卷筒上生长成不同的结晶取向。对于用作高温陶瓷基复合材料的补强剂而言，单晶纤维明显的好处是不含较弱的晶界相和没有晶粒长大的倾向。

1.4　氧化铝的性质

1.4.1　氧化铝陶瓷的热学性能

(1) 氧化铝的熔点

文献报道氧化铝熔点在 2 310 ~ 2 329 K（2 037 ~ 2 056℃），一般认为是（2 327 ± 6）K［（2 054 ± 6）℃］，熔化时的焓变是（107.5 ± 5.4）~（118.4 ± 2.5）kJ/mol。

(2) 氧化铝的沸点

Brewer 和 Searcy 报道氧化铝的沸点为 3 803 K（3 530℃），Yudin 和 Karlait 报道氧化铝的沸点为 3 990 K（3 717℃），蒸发热为 1 976.1 kJ/mol。但这种数据的意义不大，因为氧化铝在上述温度下已经分解为亚氧化铝了。

(3) 热力学数据

有关氧化铝在 298.16 K 时的生成热、Gibbs 自由能和焓见表 2.3-4。

表 2.3-4　氧化铝的生成热、Gibbs 自由能和焓 298.15 K，0.1 MPa

相	MW	晶态	摩尔体积 /cm³·mol⁻¹	ΔH°_f /kJ·mol⁻¹	ΔG°_f /kJ·mol⁻¹	S° /J·(mol·K)⁻¹	C_p /J·(mol·K)⁻¹
α	101.961	晶体	25.575	−1 675.3	−1 582.3	50.92	79.0
γ	—	—	—	−1 657	—	—	—
δ	—	—	—	−1 666.5	—	—	—
ρ	—	—	—	−1 657	—	—	—
κ	—	—	—	−1 662	—	—	—

有关比热容的数据较多，Robie（1978）以及 Kuyunko（1983）提出了拟合的关系式：

$$C_p = a + bT - \frac{c}{T^2}$$

式中，温度在 298 ~ 1 500 K 之间时，$a = 114.77$，$b = 12.80$，$c = 35.44$。

定容热容 C_v 在较高温度时接近 3R（热动力学值），如图 2.3-5 所示。因此 α-Al_2O_3 经常被用作量热标准物质。

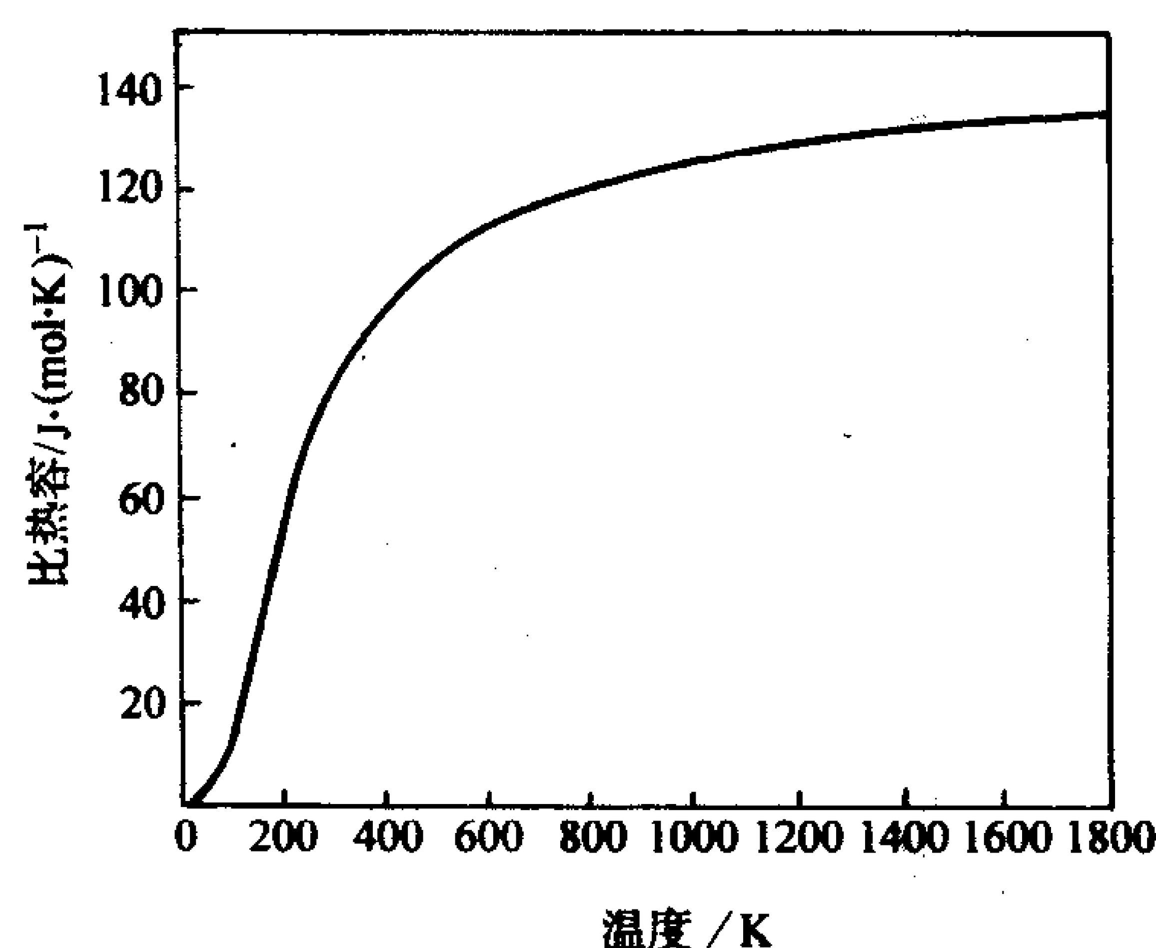


图 2.3-5　α-Al_2O_3 的质量热容与温度的关系

(4) 热膨胀系数

Wachtman 研究了单晶氧化铝平行于和垂直于 c 轴的线胀系数以及在 100 ~ 1 100 K 多晶材料的膨胀行为。六方氧化铝的结构导致氧化铝平行于 c 轴方向上的膨胀比垂直于 c 轴方向的膨胀大 10%。但 Klein 发现在 300 ~ 2 000 K 之间时，单晶氧化铝在两个方向上的膨胀接近常数。多晶氧化铝的线膨胀系数在两个方向的线膨胀系数之间。如图 2.3-6 所示，在较高温度时氧化铝的线膨胀系数接近常数，这与氧化铝的质量热容曲线很类似，这与 Hoch 和 Vernarakis 的理论预测比较一致。

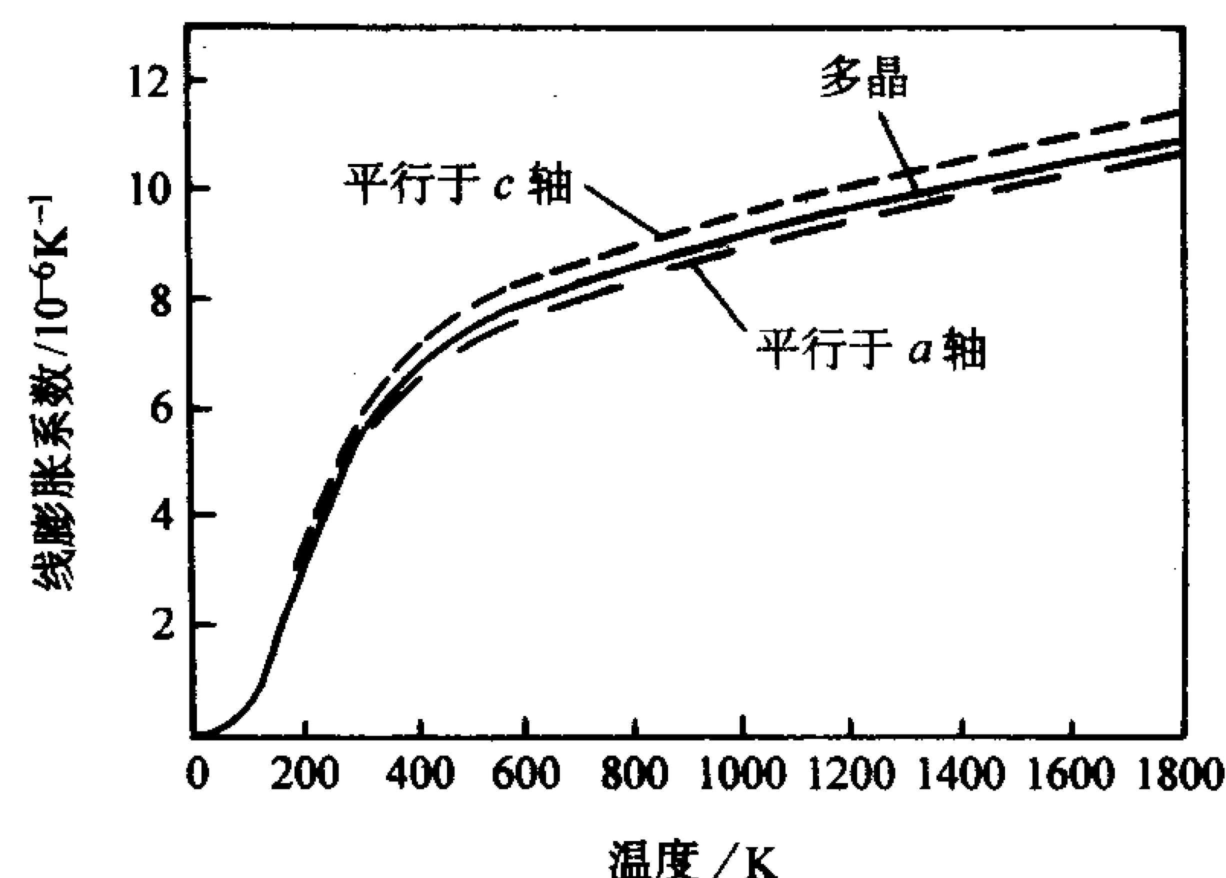


图 2.3-6　α-Al_2O_3 的线胀系数与温度的关系

(5) 热传导

氧化铝陶瓷的热传导必须考虑气孔的影响，相应的关系式为：$K = K_p/(1-p)$，式中，K_p 为实验得到的热导率；p 为气孔率。有关热导率的实验数据如图 2.3-7 所示，热导率随温度的变化有一个最小值，这是由于热传导机制的原因。在低温下热传导和温度有一个倒数的关系；在高温时，电磁辐射成为主要的传热机制（$K \propto T^3$）。Charvat 和 Kingery 发现单晶氧化铝热导率的最小值在 1 100 ~ 1 200 K 之间，而氧化铝热导率的最小值在 1 500 K，原因在于单晶氧化铝有较高的透明性。Nishijina 根据他们的实验结果得到了拟合曲线：$k = A/(B/T) + CT^3$，此关系式与实验结果较好地符合。杂质对热导率的影响在于晶格中离子排布的不均衡。

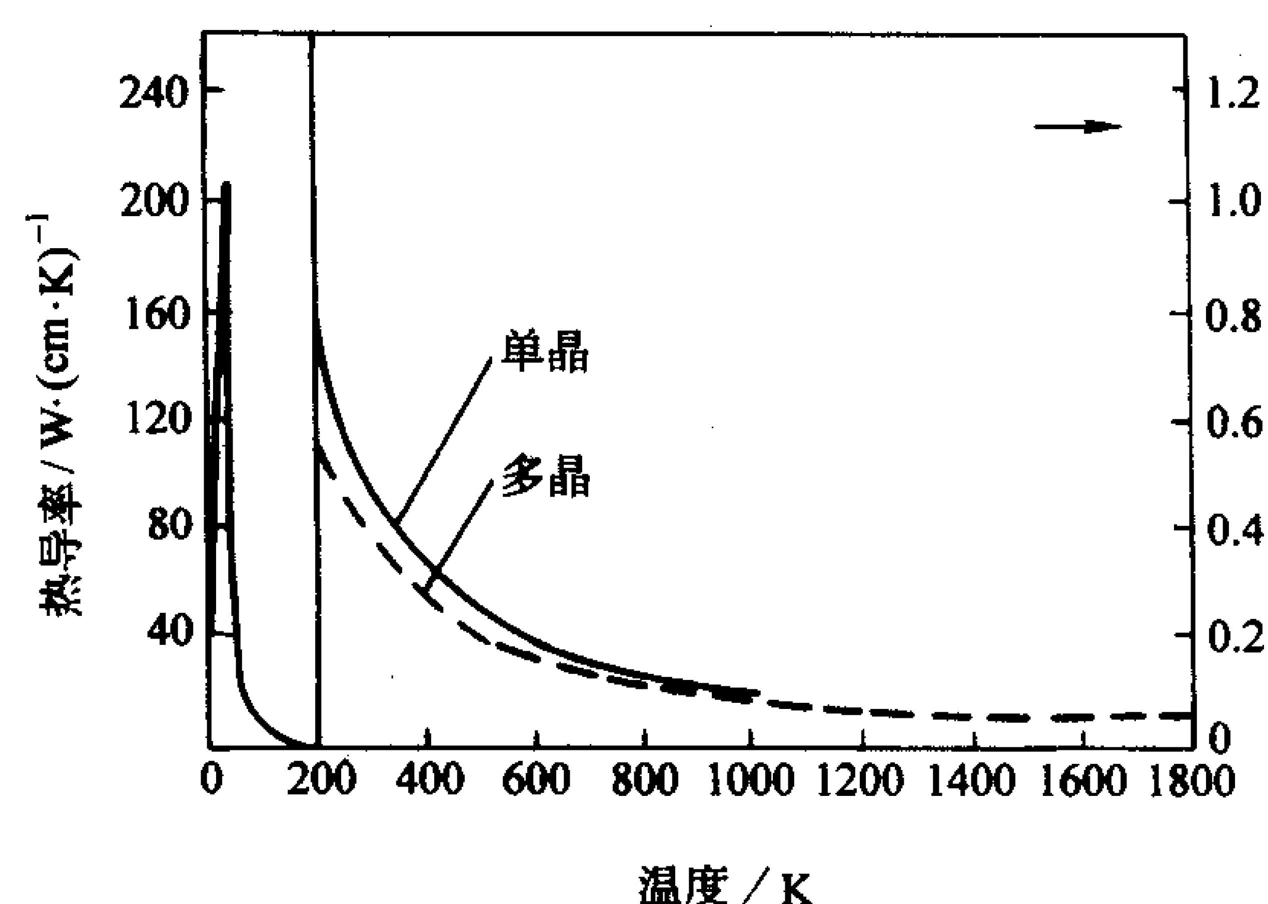


图 2.3-7　α-Al_2O_3 的热导率与温度的关系

1.4.2　氧化铝陶瓷的力学性能

氧化铝作为结构陶瓷被广泛应用，所以它的力学性能是比较重要的，并且得到了广泛的研究。主要研究对象为单晶氧化铝和多晶氧化铝。对于后者来讲，它的精细结构对其力学性能有较大的影响。

六方氧化铝的弹性行为是由 6 × 6 的弹性系数矩阵的六个弹性常数来表示的。数值显示氧化铝有较强的各向异性。弹性系数随温度的变化也已经有人测定。

对于多晶氧化铝，在宏观的范围内，可以认为是各向同性的，弹性模量和切变模量可以从不同取向的单晶的模量来估计。

Conrad 评价了有关氧化铝的滑移、扭曲、蠕变和断裂的

塑性流动。单晶氧化铝从 100 K 时开始出现塑性变形。屈服应力和断裂以前的应变在很大程度上取决于应变的速率。在较高温度下这种屈服行为的主要特点是上下屈服点的产生，它们的值取决于温度和应变速率。

对于单晶氧化铝，滑移发生在三个不同的系统中：基面、棱面、锥面。其中较为常见的模式为在 <11$\bar{2}$0> 方向上的基面滑移。棱面和锥面滑移在较高的温度（>1 900 K），才开始出现。Kronberg 应用断层的概念解释了在滑移行为中结晶取向的重要性。

扭曲（twinning）是一种重要的塑性变形行为，在单晶氧化铝和多晶氧化铝材料中经常被发现。在单晶样品受压时可以看到两种类型的扭曲，一种平行于（0$\bar{1}$11）面，另一种平行于基面，并且发现扭曲只是发生在低温和高的应变速率情况下。

蠕变（creep）是氧化铝材料在高温下的一种重要的变形机制，其机制包括在小或适中的应力条件下的扩散蠕变和高温下的非黏性 Nabarro 爬行性蠕变。Rogers 等和 Chang 研究了氧化铝在 1 250～1 500 K 范围内和 1 750～2 200 K 范围内的蠕变。

Jackson 和 Roberts 在 1955 年报道了单晶和多晶氧化铝的断裂模量。对单晶氧化铝而言，断裂模量在 873 K 时有一个最小值，而后在 1 273 K 时又升至常温时的数值。

1.4.3 氧化铝陶瓷的电学性能

（1）氧化铝中的扩散以及相关现象

扩散特别是在高温下的扩散是很多现象的根源，如电导、烧结以及在高温下的裂缝扩张和开裂等。

事实上，可察觉的扩散行为一般是和杂质联系在一起的。

在很高的温度时，氧化铝中铝和氧的自扩散已经由痕迹法得到了研究。结果如图 2.3-8 所示。

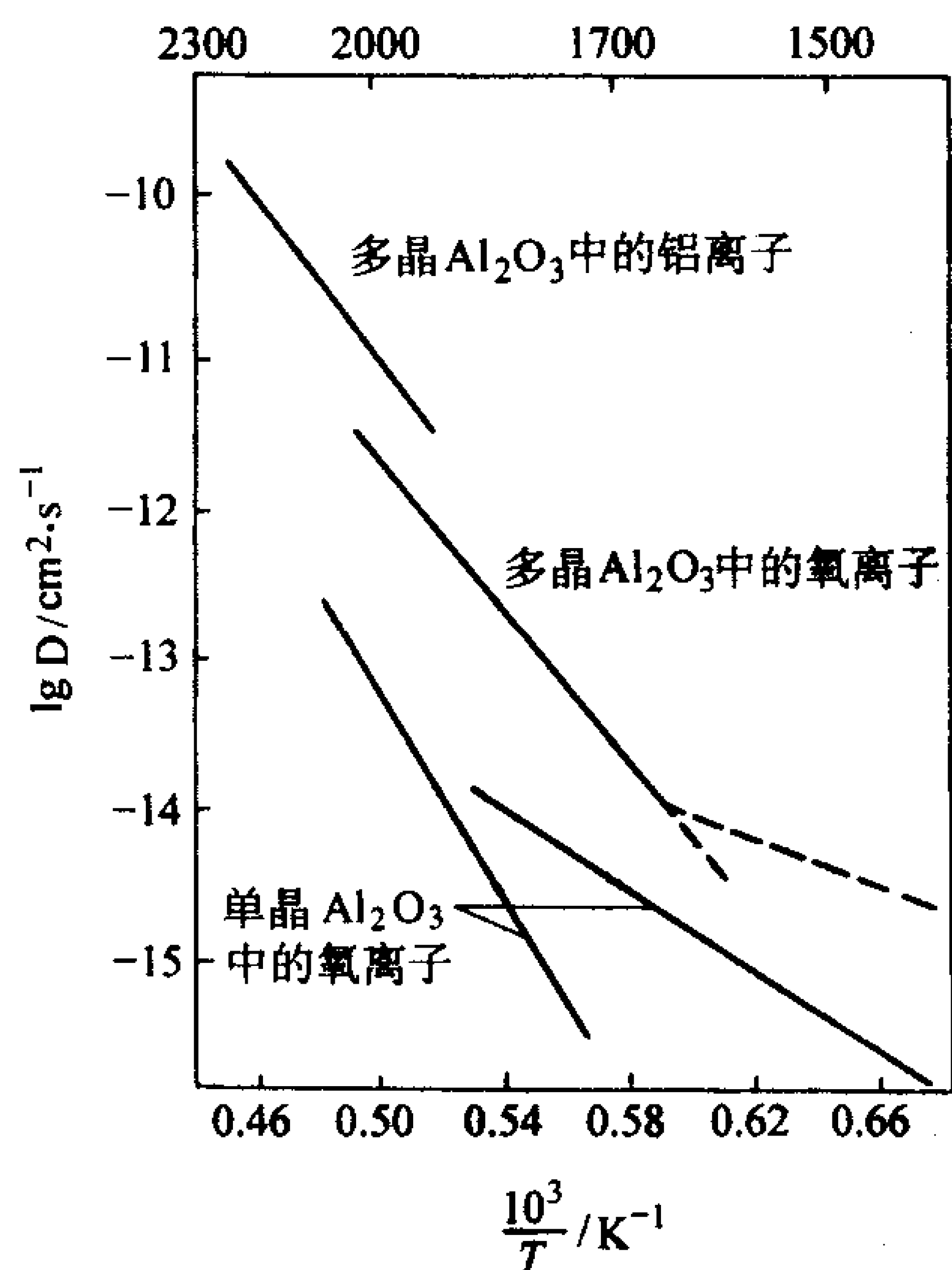


图 2.3-8 α-Al_2O_3 中铝和氧的自扩散系数

（2）电导率

与扩散有关的一个重要性质是氧化铝的电导。氧化铝是一种良好的高温绝缘体，它在很高的温度下仍能保持较高的电阻。在很高的温度下测定电阻率是很困难的，因为它与材料的表面电阻和气体的电阻在同一个数量级上。氧化铝的电导率与温度的关系如图 2.3-9 所示。

电导率是温度、氧分压、杂质含量和晶粒尺寸的函数。氧分压在 10^{-1}～10 Pa 之间时电导率有一个最小值，原因在于不同的传导机制。实际上掺杂时电导存在两种不同的机制。

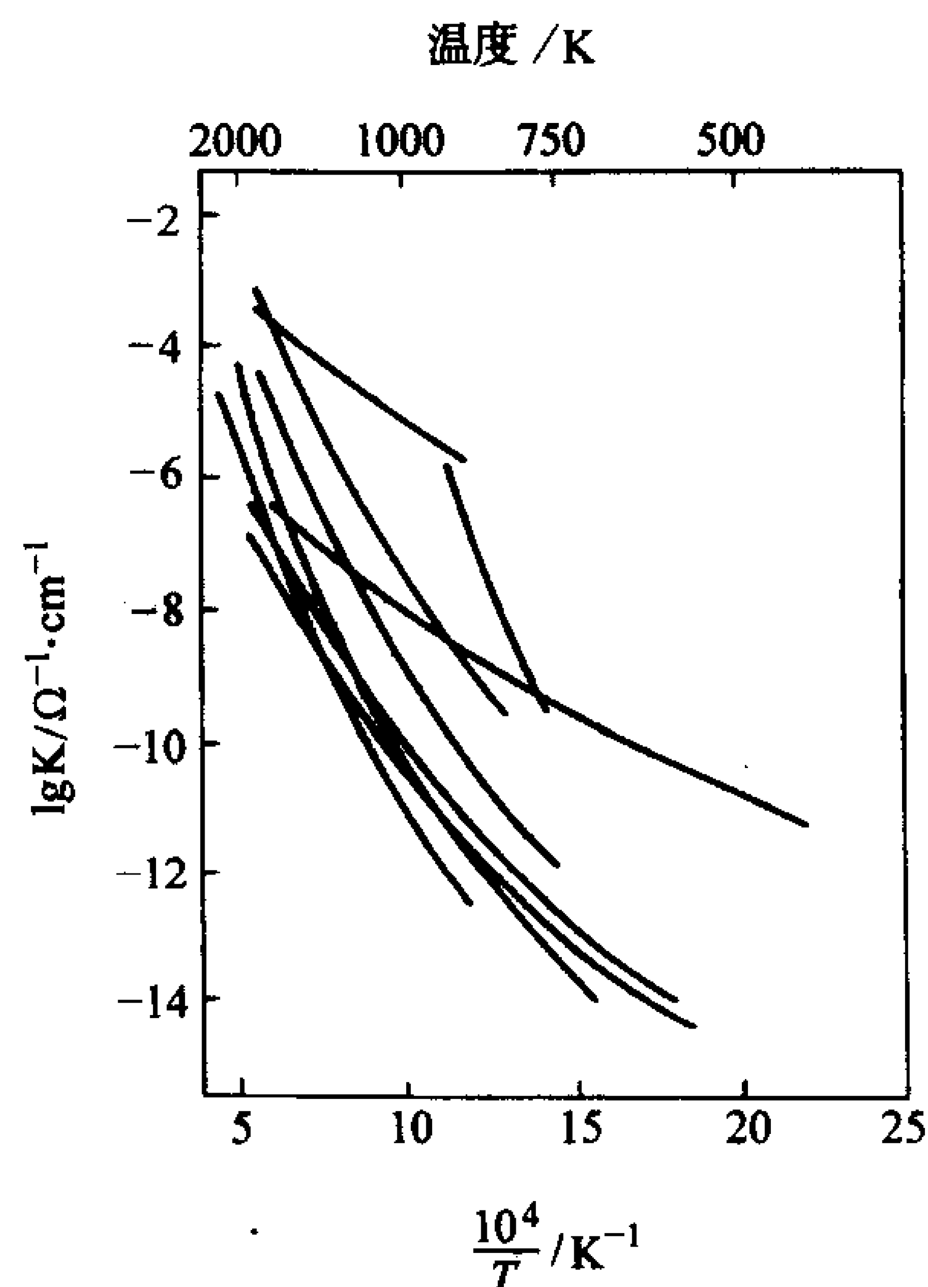


图 2.3-9 α-Al_2O_3 的电导率与温度的关系

一种是加入添加剂，如 Mg、Fe、Co、V 等，在较低的氧分压时是离子电导，在较高的氧分压时是电子电导。当其中加入离子时，如 Ti、Y、H、Si，情况恰好相反。因此，氧化铝的电导行为取决于添加剂的种类、数量。

在氧化铝陶瓷中，晶界被认为是增大电导的区域，它导致氧化铝陶瓷比单晶有较大的电导。电导率随晶粒尺寸的减小而增大。

（3）介电性能

较低的介电损耗和高的介电常数使得氧化铝陶瓷材料在电子陶瓷方面有较为广泛的应用，因此它的介电性质得到了广泛研究，具体数据见表 2.3-5。

刚玉的介电性能（介电常数、介电损耗正切）被广泛地研究。Litovchenko 等研究了刚玉在频率为 10^{10} Hz、温度为 2 300 K 下的介电性能。Hill 讨论了有关测定多晶氧化铝介电性能的试验技术，并且报道了微波频率为 10^{10} Hz 时的数据。

Govinda 和 Rao 研究了单晶 α-Al_2O_3 和掺 Cr 和 V 单晶氧化铝的介电性能，并用不同温度和不同频率时的极化机理进行了解释。在四种极化理论（电子、离子、偶极子、空间电荷）中，当温度在 300 K 时，只有电子和离子的极化对氧化铝的介电常数有影响；在纯的和掺杂的氧化铝中，这时对空间电荷有影响的缺陷浓度是比较低的，因此在低温和较低频率时，氧化铝的介电损耗较低（$\tan\delta < 0.000\,5$）。由于相近的离子半径（Al^{3+} 为 0.057 nm，Cr^{3+} 为 0.064 nm，V^{3+} 为 0.065 nm），所以当 Cr 或 V 进入氧化铝的晶格时不会引起太大的晶格变形。在温度大于 473 K 时，介电常数（K）随频率增大而增大；温度越高，介电损耗越大；掺杂 Cr 或 V 后，随温度变化，K 和 $\tan\delta$ 有较大的变化，这些现象归因于空间电荷极化和掺杂对缺陷浓度的影响。随温度升高，介电常数随频率的升高是因为在较高温度下离子极化。

氧化铝的介电击穿是由两种机制引起的：本征（电子或空位）机制和热机制。前一种是引起无定形氧化铝薄膜介电击穿的重要机制，并且常被用来解释一些低温现象。热机制是比较复杂的，除了本征机制的特点外，还与尺寸、频率和应用电压的波形有关。

Miyazawa 和 Okada 报道了晶粒尺寸为 70 μm 的氧化铝的介电强度，从室温到 1 073 K 时，介电强度是一个常数（2×10^5 V/cm）；当温度升高到 1 600 K 时，介电强度降低到 6×10^3 V/cm。Britt 和 Davis 报道了多晶氧化铝“Lucalox”样品从

表 2.3-5 氧化铝的介电性能

温度 /（℃/K）	频率 /Hz	介电常数		介质损耗正切		介电常数	介质损耗正切
		单晶		单晶		烧结氧化铝 (99.9% Al_2O_3)	
		垂直于光轴	平行于光轴	垂直于光轴	平行于光轴		
25/298	10	9.34	11.55		0.000 012	10.5	0.000 66
	10	9.34	11.55			10.5	0.000 31
	10	9.34	11.55			10.5	0.000 11
	10	9.34	11.55			10.5	
	8.5×10	9.34	11.55	0.000 03	0.000 086	9.6	0.000 49
50/323	10	9.36	11.58	0.000 01	0.000 018	10.6	0.001 5
	10	9.36	11.58			10.6	0.000 56
	10	9.36	11.58			10.6	0.000 19
	10	9.36	11.58			10.6	0.000 1
	8.5×10	9.36	11.58	0.000 032	0.000 09	9.7	0.000 5
100/373	10	9.41	11.68	0.000 2	0.000 096	10.7	0.008
	10	9.41	11.68		0.000 01	10.7	0.002
	10	9.41	11.68			10.7	0.000 59
	10	9.41	11.68			10.7	0.000 029
	8.5×10	9.41	11.68	0.000 036	0.000 096	9.7	0.000 53
200/473	10	9.53	11.87	0.000 12	0.000 17	12.0	0.20
	10	9.53	11.87	0.000 036	0.000 034	10.8	0.033
	10	9.53	11.87	0.000 012	0.000 01	10.8	0.006 7
	10	9.53	11.87			10.8	0.001 8
	8.5×10	9.53	11.87	0.000 047	0.000 11	9.8	0.000 62
300/573	10	9.65	12.09	0.000 62	0.000 66	21.6	1.4
	10	9.65	12.09	0.000 23	0.000 15	12.8	0.33
	10	9.65	12.09	0.000 078	0.000 05	11.2	0.06
	10	9.65	12.09	0.000 037		11.1	0.012
	8.5×10	9.65	12.09	0.000 062	0.000 13	9.9	0.000 76
400/673	10	9.82	12.09	0.003 3	0.003	100	1.03
	10	9.78	12.3	0.001	0.000 3	21.5	1.17
	10	9.78	12.3	0.000 36	0.000 3	13.1	0.30
	10	9.78	12.3	0.000 18		11.5	0.062
	8.5×10	9.78	12.3	0.000 08	0.000 14	10.0	0.001
500/773	10	10.02	12.7	0.026	0.015	257	0.83
	10	9.95	12.55	0.005	0.003 5	69	1.10
	10	9.92	12.55	0.001 2	0.001 7	19.0	0.90
	10	9.92	12.55	0.000 56	0.001 1	13	0.24
	8.5×10	9.92	12.55	0.000 093	0.000 15	10.1	0.001 6
600/873	10	10.55	13.15	0.21	016		
	10	10.17	12.83	0.032	0.021		
	10	10.07	12.83	0.005 4	0.003 6		
	10	10.07	12.83	0.001 1	0.001 7		
	8.5×10	10.07	12.83	0.000 13	0.000 17	10.2	0.003
700/973	10		13.15				
	10	10.26	13.15				
	10	10.26	13.15				
	8.5×10	10.26	13.15	0.000 21	0.000 19	10.3	0.005 9
800/1 073	8.5×10	10.40	13.50	0.000 43	0.000 21		

室温到 1 373 K 时的介电强度。得出的结果是温度小于 725 K 时，由于空位机制引起崩溃；其最大的介电强度为 3.3×10^5 V/cm。随温度的升高，介电强度下降，原因是由于热崩溃引起的。

Yoshimura 和 Bowen 研究了单晶氧化铝和多晶氧化铝从室温到 1 673 K 时的直流介电强度。100 μm 厚样品的直流介电强度从室温的大于 10^6 V/cm 逐渐降低至 1 173 K 的 2.6×10^5 V/cm，然后降低至 1 673 K 的 2×10^4 V/cm。介电强度随厚度的增大而减小。厚度大于 600 μm、温度为 1 473 K 时，介电强度与厚度成反比。温度大于 1 173 K 时的击穿行为可以由热崩溃来解释。

1.4.4 氧化铝陶瓷的化学性能

氧化铝是一种比较稳定的化合物，这可以从前述的热动力学数据看出，它有较大的生成自由能。另外一种表示化合物稳定性的方法是判断它的分解程度。氧化铝在室温下分解为自由氧和自由铝的程度可以由金属铝处于平衡状态时的氧

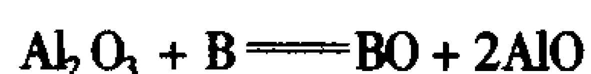
分压来表示，室温时氧化铝分解的氧分压为 10^{-184} atm（1 atm = 1.013×10^{5} Pa）。

自由分子状态的氢不能还原氧化铝，原因在于水和分子状态的氢的饱和氧分压要大于氧化铝的氧分压，自由氢原子可以将氧化铝还原成金属铝。

熔化的金属锂可以侵蚀烧结的氧化铝陶瓷，但金属钠在相同条件下就没有类似的反应；钾比钠更活泼，可以侵蚀氧化铝。铍在负压下可以在氧化铝坩埚中熔化，甚至可以提取，但在坩埚壁上可以看到有还原反应发生。

金属镁和金属钙在较高的温度时可以还原氧化铝。金属锶和金属钡可以在氧化铝的坩埚中熔化，且没有氧化铝被还原的痕迹。

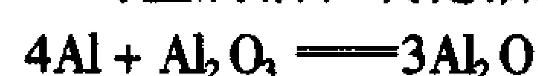
在 1 300℃时，硼可以与氧化铝反应生成氧化硼和一氧化铝，反应式为：



$$Al_2O_3 + B = BO + 2AlO$$

反应不止生成一氧化铝，还生成一氧化二铝。

在 1 100 ~ 1 500℃时金属铝和氧化铝之间的反应为：



$$4Al + Al_2O_3 = 3Al_2O$$

在 1 500 ~ 1 600℃时，金属铝和氧化铝之间的基本反应是：$Al + Al_2O_3 = 3AlO$。以上提到的两种反应是同时发生的。在温度降低时，这些氧化物会被重新氧化还原。一氧化二铝的存在温度范围是 1 050 ~ 1 600℃。一氧化铝在 1 500℃以上可以稳定存在。低于 1 000℃时，金属铝和氧化铝共存。

氧化铝在足够高的温度时可与炭发生反应，实际上基本上没有一种氧化物可以在足够高的温度下与炭一起稳定存在。原因在于炭较低的蒸气压和相应氧化物较高的挥发性。氧化铝和炭的最终产物是碳化铝，可能的反应式为：



$$2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO$$

硅和氧化铝的反应与炭的反应类似。在足够高的温度下，硅把氧化铝还原为亚氧化铝。约在 1 800℃时发生如下的反应：$Al_2O_3 + 2Si = 2SiO + Al_2O$。金属钛在氧化铝的坩埚中熔炼时，熔体会侵蚀坩埚壁。目前发现只有氧化锆可以抵抗金属钛的侵蚀。

金属锆在氧化铝的坩埚中熔炼时也会还原氧化铝。金属锆和氧化铝的反应式为：



$$2Al_2O_3 + 3Zr = 4Al + 3ZrO_2$$

反应自由能为 − 12 kcal/mol（1 cal = 4.186 8 J）。

磷不会与氧化铝反应，原因在于磷的熔点和沸点过低。同样地砷和铋也不会与氧化铝反应。

钼、钨和氧化铝不会发生反应，但钼会导致氧化铝的颜色发生变化，原因在于金属钼会沿晶界扩散。铁族元素如果没有氧存在，熔体不会润湿氧化铝坩埚。

一些碱金属的强酸盐，如氯化物、硫酸盐、磷酸盐和硝酸盐不会与氧化铝的坩埚反应。在 1 000℃以下，一些氟化物会溶解一定量的氧化铝。

高浓度的热硫酸溶解氧化铝生成硫酸盐。高浓度的热盐酸也会溶解氧化铝，尤其是 γ-Al_2O_3。氢氟酸在冷的时候不会与氧化铝反应，随温度的升高反应程度会变大，但直到沸点时，反应程度也是很有限的。

磷酸不会与氧化铝反应，尤其是烧结致密的氧化铝。

应该指出的是，即使在温度较低时，如 200℃，仍可以发现氧化铝与水有反应。

热的碱溶液能与氧化铝发生反应，即使是烧结的氧化铝也能与热碱发生反应生成可溶的铝酸盐。

1.5 与氧化铝有关的一些常用相图

根据组分的多少，相图分为一元相图、二元相图、三元相图等。这里简单介绍与氧化铝有关的二元相图。

1.5.1 Al_2O_3-SiO_2 系统相图

如图 2.3-10 所示为 Al_2O_3-SiO_2 系统相图。在该二元相图中只生成一种一致熔化合物 A_3S_2（$3Al_2O_3\cdot2SiO_2$，莫来石）。其中可以固溶少量的 Al_2O_3，莫来石是普通陶瓷以及黏土质耐火材料的重要矿物。

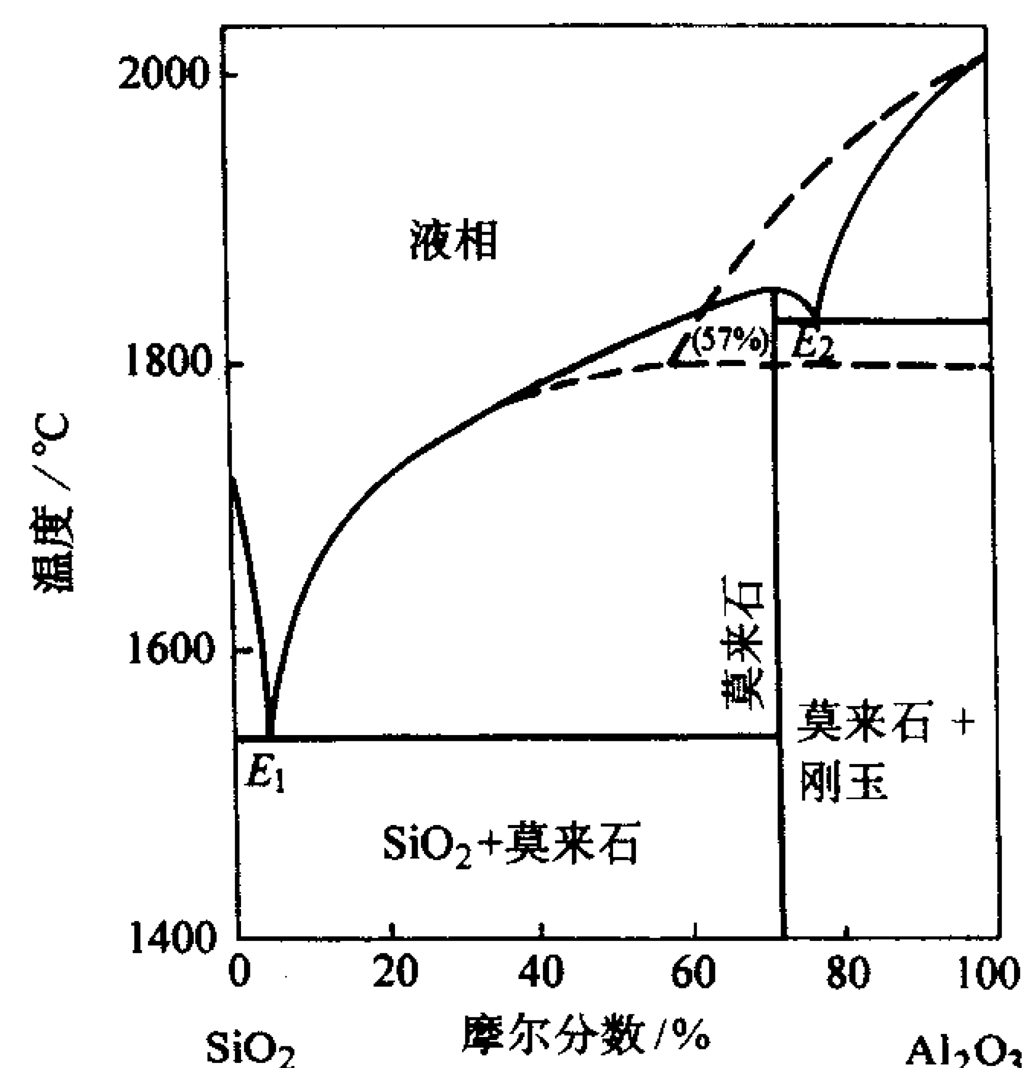


图 2.3-10 Al_2O_3-SiO_2 系统相图

黏土是硅酸盐工业的重要原料，黏土加热脱水后分解为 Al_2O_3 和 SiO_2，因此 Al_2O_3-SiO_2 系统相平衡早就引起了人们广泛的兴趣。

以 A_3S_2 为界，可以将 Al_2O_3-SiO_2 系统划分为两个分二元系统。在 A_2S_3-SiO_2 这个分二元系统中有一个低共熔点 E_1，加热时 SiO_2 和 A_3S_2 在低共熔温度 1 595℃下生成含 $Al_2O_3$5.5%（质量分数）的 E_2 点液相，E_1 点距 SiO_2 一侧很近。如果在 SiO_2 中加入 1% Al_2O_3（质量分数），根据杠杆规则，在 1 595℃下就会产生 1∶5.5 = 18.2%的液相量，这样就会使硅砖的耐火度大大下降。此外由于与 SiO_2 平衡的液相线从 SiO_2 熔点 1 723℃向 E_1 点迅速下降，加入 Al_2O_3 必然造成硅砖全熔温度的急剧下降。因此对于硅砖来说，Al_2O_3 是非常有害的杂质，其他氧化物都没有像 Al_2O_3 这样大的影响。在制造和使用硅砖的过程中要严防 Al_2O_3 的混入。

在 A_3S_2-Al_2O_3 分系统中，A_3S_2（1 850℃）、Al_2O_3（2 050℃）的熔点以及低共熔点（1 840℃）都很高，因此，莫来石质及刚玉质耐火砖都是性能优良的耐火材料。

1.5.2 CaO-Al_2O_3 系统相图

如图 2.3-11 所示为 CaO-Al_2O_3 系统相图，氧化钙和氧化铝生成几种一致熔化合物，它们分别是 $3CaO\cdot Al_2O_3$（1 535℃）、$5CaO\cdot3Al_2O_3$（1 450℃）、$CaO\cdot Al_2O_3$（1 600℃）、$3CaO\cdot5Al_2O_3$（1 720℃）。

其中可能存在 $CaO\cdot6Al_2O_3$，类似的化合物还存在于 Sr 和 Ba 的相图中。这种化合物应该类似于 $Na_2O\cdot6Al_2O_3$，即 β-Al_2O_3。

1.5.3 MgO-Al_2O_3 系统相图

氧化铝和二价金属（Co、Ni、Mg、Zn 等）氧化物等具有很大的类似性，均形成尖晶石，具有一致熔的特性。具体的相图如图 2.3-12 所示。

1.5.4 Al_2O_3-ZrO_2 系统相图

如图 2.3-13 所示为 Al_2O_3-ZrO_2 系统相图。

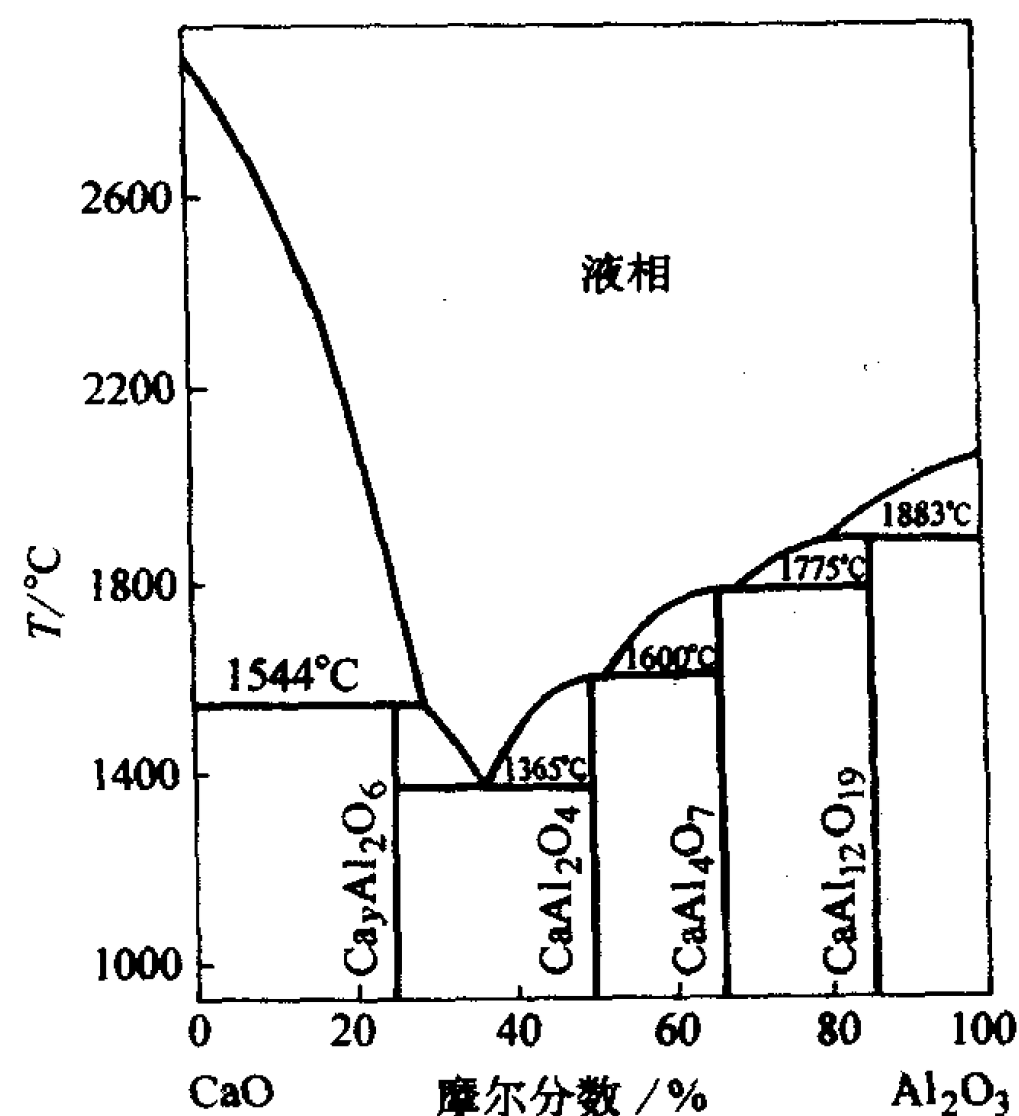


图2.3-11　$CaO-Al_2O_3$ 系统相图

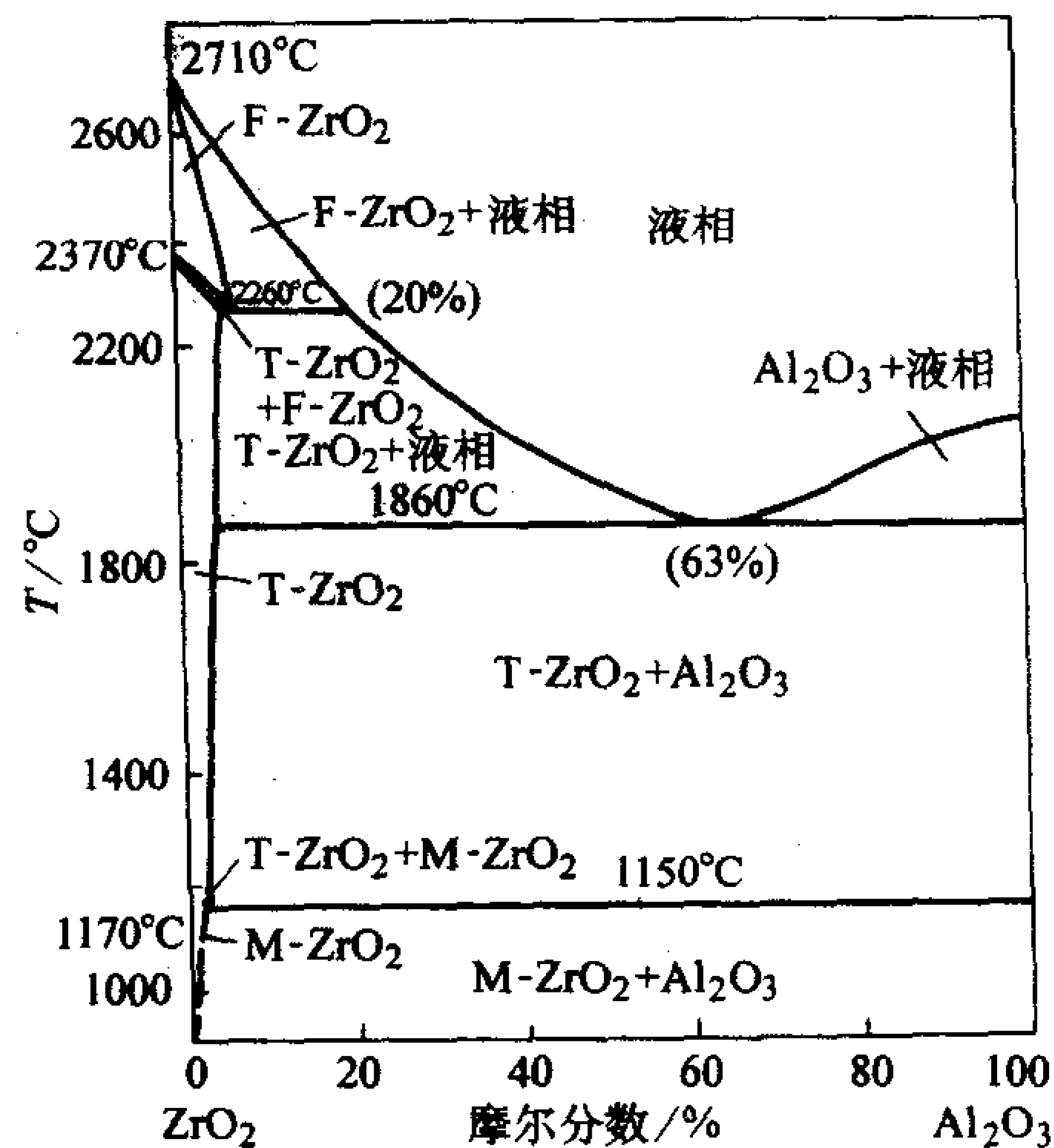


图2.3-13　$Al_2O_3-ZrO_2$ 系统相图

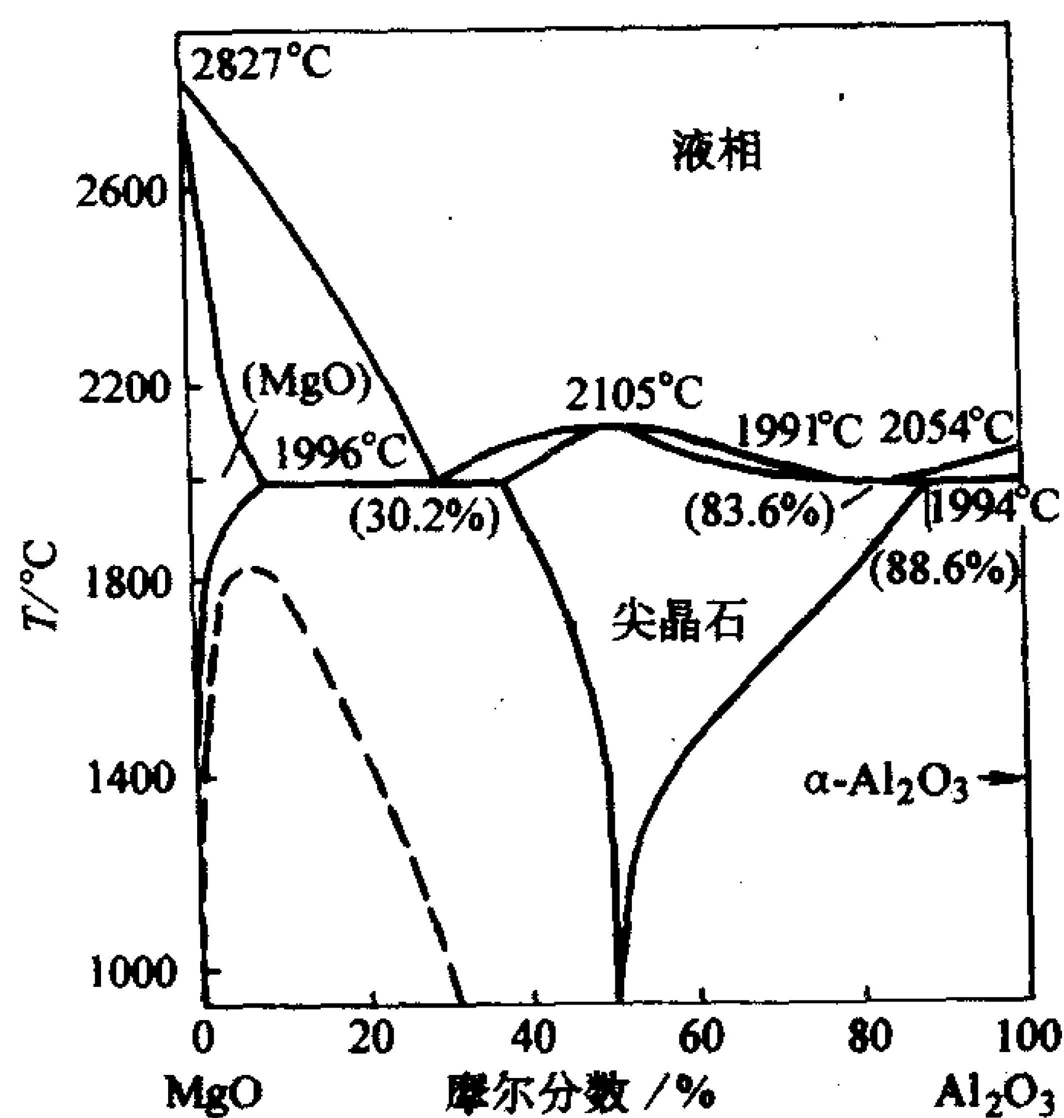


图2.3-12　$MgO-Al_2O_3$ 系统相图

1.6　氧化铝陶瓷的制备

常用氧化铝陶瓷的配方见表2.3-6，常用氧化铝陶瓷的主要性能见表2.3-7。

陶瓷材料的性能基本上是由混合料来控制的，并受颗粒尺寸和陶瓷烧结体气孔率的影响，而后者也受制备方法的影响。陶瓷制备的工艺过程分为四个阶段，即原料的加工、成形、烧结、加工。

1.6.1　氧化铝陶瓷原料的加工

（1）氧化铝陶瓷的原料

原料对陶瓷制品的性能起着极其重要的作用。对氧化铝陶瓷来说，一般要考虑原料的以下几方面。

1）化学成分　包括纯度、杂质的种类和含量、化学计量比。

2）颗粒度　包括粉料直径、粒度分布与颗粒外形。

3）结构　包括结晶形态、稳定度、裂纹、致密度与多孔性等。

表2.3-6　常用氧化铝陶瓷的配方

项　目	刚玉－莫来石		刚玉瓷（75氧化铝瓷）										92瓷	95瓷	95瓷	97瓷	99瓷	99瓷	99瓷	99瓷
	GB-1	#-3	CP-1	CP-2	75料	A料	A5	A4	1	2	3	4		1	2		1	2	3	4
1420℃烧氧化铝	35.2	36	67	68	65	65	65	70	65	65	70	70	91.5	93.78	93.5	97	99	99	99	99
高岭土	24.8	24	24	20	25.5	20														
黏土							24	10	23	24	10	10		1.67	1.95	1				0.75
方解石	28	24					3	3	3	3	3	3								
碳酸钡	2	3	2	3	3	3	4	5	4	4	5	5								
碳酸锶	8	10	4	5	4											0.3				
膨润土	2						2	7	3	2	7	7								
萤石		3	2	2		2														
菱镁矿			3	2		2														
生滑石					2.5	3	2	5	2	2	5	5								
氧化镁																		0.4		
菱镁矿								10			1.12	1								
烧石英														1.29	1.28					0.13
碳酸钙													3	3.26	3.25					
氧化铜													0.5			0.5	0.1			
氧化钇																	0.25	0.3		
氧化铌																	0.25	0.3		
烧滑石												5		1.2	0.4					
CaO·MgO																				0.13
$MgO·Al_2O_3$																			1	
烧结温度/℃	1 350	1 350	1 420	1 420	1 410	1 430							1 650		1 680	1 700	1 710	1 710		1 816

表 2.3-7　常用氧化铝陶瓷的主要性能

项目		GB-1	CP-1	CP-2	75料	A料	A5	A4	1	3	95 1	95 2	92	97	99 1	99 2	99 3	99 4
在(1±0.5)MHz下的ε		6.8~7.4	8~8.2	8~8.5	8.3~9	9~11	7.8~8.2	7.8~8.7	8~8.4	<9	9.4~9.8	8~10	8.8~9.3	9.3~9.7	9.2~11	9.2~11	8.5~10.5	9.5
在(1±0.5)MHz下的 $\tan\delta/10^{-4}$	(20±5)℃	14~18	8~10	3~5	5~10	3~5	3~5	3.4~4.1	5.6~6	<10	2~3.1	1.5~2.8	1.1~1.2	0.6~1	0.1~0.3	0.1~0.3	0.2~1.5	8
	(80±5)℃	20~24	12~15	4~8			4~4.7	4.6~5.8	5.8~6.1	<12	2.3~2.9	1.6~2.8	2	0.5~0.6	0.1~0.3	0.1~0.3		
	潮后							3.6~4.2	7.4~7.7	<12	2.8~3.8	1.8~3.5	1.5	1.5~1.9	0.3~1.7	0.3~1.5		
直流击穿强度		30~35	20~25	25~30			27~41	34~37	>20		17.6~20	15~35		16~24	15~16	13~16	>30	
在100℃下的比体积电阻/Ω·cm		10^{13}~10^{14}	10^{12}~10^{14}	10^{12}~10^{14}	10^{12}~10^{13}	10^{12}~10^{13}	10^{13}~10^{14}	10^{12}	10^{13}~10^{14}	>10^{12}	10^{15}	10^{14}		6×10^{14}			10^{13}~10^{14}	
静态抗弯强度/MPa		160~200	200~250	250~300	200~280		201.2~261.5	159.8~303.5	216.2~292	>200	274~305	250~408.8	280~314	290~388	300~363	300~363	350	
线胀系数/10^{-6}/K^{-1}		4~4.5	5~5.5	5~5.5			4.6~4.9	5.7~5.9		<6	6.26	6.5~8.5	6.8~7.1					
在(1±0.5)MHz下电容率的温度系数/$10^{-6}K^{-1}$		+(110±30)	+(110±30)	+(110±30)	122~147	90~110												

原料的化学成分关系到氧化铝陶瓷的各项物理性能是否能够得到保障。原料中的杂质对烧结过程有不同程度的影响。粒度与结构主要决定坯体的密度及其可成形性，原料越细、结构越不完整，则其活性越大，越有利于烧结。

氧化铝陶瓷的原料大体可以分为矿物原料和化工原料两类。矿物原料主要指原矿品，即指直接来自于大自然的原料，如滑石、长石、石英等。化工原料通常是指经化学方法提炼、提纯而获得的原料，组成单一、纯度高，如氧化钇、氧化镁、氧化镧等。

(2) 氧化铝陶瓷粉料的颗粒度和粉碎

粒度是指粉料颗粒尺寸的大小，作为氧化铝陶瓷的粉料，其粒度通常在0.1~50 μm之间，一般来说粉料的粒度越细，其工艺性能越好。随粉体细化至一定程度，制备出的坯体才能具有足够的粗糙度、均匀性和必要的机械强度。同时由于细度的增加，氧化铝陶瓷的烧结温度也有一定程度的降低。

从物理角度来看，粉碎是一种能量的转换过程。粉碎使粉料的比表面积增大，因而表面自由能增大，所以是一种从机械能向表面能转化的过程。

通常采用粉碎机械如球磨、振动磨、搅拌磨、气流磨和砂磨等作为粉碎手段。其中球磨和振动磨最为普遍。

球磨是通过球磨机来完成的，筒体旋转带动磨球旋转，依靠离心力和摩擦作用，将磨球带至一定高度后落下。球磨机对粉料的作用由两部分组成，一是磨球相互之间以及磨球和筒体之间的摩擦滚碾；二是磨球落下时的撞击功。提高球磨的效率可以从以下几方面来考虑，即转速、磨球外形、筒体直径和粉料粒径、磨球和筒衬的质料、球磨时间、干磨和湿磨、助磨剂以及球料比等。

通过优化工艺可以使球磨的效率达到最高，带来的杂质最少。

(3) 氧化铝粉料的活性及性能

上节提到粉碎可以提高粉料的活性，从化学观点来看，活性主要是指粉料的化学活泼性或其参与化学反应的难易程度，活性大则烧结容易进行。从物理角度看，粉料的活性是指构成粉料的质点（分子、原子、离子）挣脱其本身结构而进行挥发、扩散的可能性。研究粉料的活性，主要是研究分析其结构因素或结合状况，而不是讨论其含有何种化学成分。同一化学成分的材料由于结构不同，其活性可能大不相同。活性高的粉料，就其结构而论，都是处于一种自由能较高的介稳状态，故其参与物理变化和化学反应都要容易得多。这种能量的体现和获得与结合能、表面能有关。通常来讲，粉料越细，比表面积越大，则粉体的活性越好。较细的粉体可以通过机械球磨、低温煅烧等方法获得。低温煅烧控温得当的煅烧粉料，可以获得极高的比表面积，如氧化铝可以用硫酸铝、氢氧化铝或硫酸铝铵煅烧来获得。粉料的比表面积随煅烧温度的升高一般情况是逐渐减小的。但是如果控温不当，温度过高，则比表面积将迅速下降。粉料经低温煅烧后，通常都要进一步研磨以获得更小的颗粒，从而有利于均匀混合制作坯体。

一般认为，粉体的结构受粉体颗粒的大小、形状、表面性质等因素的影响，并且这些因素决定着粉体的凝聚性、流动性、填充性等，而填充性能又是诸特性的集中表现。

粉体之间不仅存在重力，而且还存在颗粒间的相互作用力、黏附力等，即施加压力可以减少以上作用，使粉体密度增加。

(4) 氧化铝陶瓷的配料

在氧化铝陶瓷生产中，常用的配料计算有两种：一种是按化学计量比进行计算；另一种是根据坯料预期的化学组成进行计算。

氧化铝陶瓷的配方有些比较简单，有些比较复杂。一些常见的配方见表2.3-6。除主要成分以外，还有添加物，这些添加物有些是为了调整性能，有些是为了调整工艺参数。

陶瓷在成形时，根据需要可以采用注浆成形，但是氧化铝陶瓷的坯料一般是瘠性物料，不易于悬浮，为了达到悬浮和便于注浆成形，必须采取一定的措施。

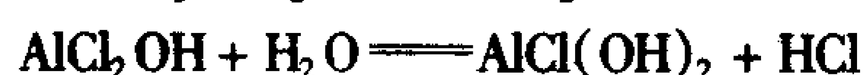
氧化铝粉料的悬浮机理为：用盐酸处理氧化铝后，在氧化铝表面生成 $AlCl_3$，$AlCl_3$ 立即水解，其反应式如下。



$$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$$



$$AlCl_3 + H_2O = AlCl_2OH + HCl$$



$$AlCl_2OH + H_2O = AlCl(OH)_2 + HCl$$

由上述反应式可知，氧化铝在水中生成 $AlCl^{2+}$ 和 $AlCl_2^+$，就如氧化铝粒子表面吸附了一层 $AlCl_2^+$ 和 $AlCl^{2+}$，使氧化铝成为一个带正电的胶粒，然后胶粒吸附 OH^- 形成一个庞大的胶团。

悬浮液中 HCl 浓度的变化（pH 值的变化），对悬浮性能有较大的影响。当 pH 值较低时，即 HCl 浓度高，溶液中的 Cl^- 增多而逐渐进入吸附层，取代 OH^-。由于 Cl^- 的水化能力较 OH^- 强，Cl^- 水化膜厚，因此 Cl^- 进入吸附层的个数减少，而留在扩散层的数量增加，即胶粒正电荷升高，扩散层增厚，结果胶粒的 ξ 电位升高，溶液黏度降低，流动性提高，有利于悬浮。如果 HCl 浓度过高，由于 Cl^- 压入吸附层，中和掉较多的粒子表面的正电荷，使正电荷降低，扩散层变薄，电位下降，黏度升高，不利于悬浮。当悬浮液中的 HCl 浓度较低（pH 值大）时，溶液中的 Cl^- 减少，胶粒正电荷降低，扩散层变薄，电位降低，不利于悬浮，因此对于氧化铝的浆料来说，pH 值在 3.5 左右时流动性最好，且悬浮性最好。

1.6.2 氧化铝陶瓷的成形

氧化铝陶瓷的成形技术和方法对于制备性能优良的制品具有重要的意义。成形方法的选择是根据制品的性能要求、形状、大小、厚薄、产量和经济效益等方面进行的。以下介绍常用的氧化铝陶瓷的成形方法。

(1) 注浆成形法

一种是石膏模注浆成形，另一种是热压铸成形。此法适用于制造大尺寸、形状复杂的薄壁产品。

对于注浆成形来说，要求浆料的流动性要好，即黏度低，以利于料浆能充满铸型的各个角落；稳定性要好，即料浆能长期保持稳定，不易沉淀和分层；触变性要小，即料浆注过一段时间后，黏度变化不大，脱模厚的坯体不会受微小外力的影响而变软，有利于保持坯体的形状；含水量尽可能小，即在保证流动性的情况下，可以减少成形的时间和干燥收缩、减少坯体的变形和开裂；渗透性要好，即浆料中的水分容易通过坯层，能不断地被模壁吸收使泥层不断加厚；此外，脱模性要好，即形成的坯体容易从铸型上脱离，且不与铸型发生反应。

热压铸成形法也属于注浆方法，利用石蜡的热流动性特点，与坯料配合，使用金属模具在压力下成形，冷凝后坯体能保持其形状，在氧化铝陶瓷的生产中较普遍地采用。

在该工艺中，石蜡料浆的制备非常重要。即将准备好的坯料加入到以石蜡为主的黏结剂中制成蜡版以备用，在准备石蜡料浆时在粉料中加入少量的表面活性剂，以减少石蜡的含量，改善成形性能。热压铸成形的坯体在烧成之前先要进行排蜡处理。

热压铸成形工艺适合于形状比较复杂、精度要求较高的中小型产品的生产。

(2) 可塑成形法

该法是利用泥料具有可塑性的特点，经过一定的工艺处理将浆料制成一定形状的制品，适合于成形具有回转中心的圆形产品。根据可塑法成形的原理，后来又发展了挤压成形和轧模成形等。可塑法成形适合于生产管、棒和薄片制品。

挤压成形一般是将真空炼制的泥料，放在挤出机内，这种挤出机一头可以对泥料施加压力，另一头为机嘴，即成形模具。挤出法的优点是污染小，操作易于自动化，可连续生产，效率高。

轧模成形是新发展的一种可塑成形方法，适于生产 1 mm 以下的薄片状制品。

(3) 模压成形法

模压成形也称干压成形。在氧化铝陶瓷的生产中常采用干压成形和等静压成形，其特点是黏结剂含量较低，不经干燥可以直接焙烧，坯体收缩小，可以自动化生产。

干压成形是将粉料加入少量黏结剂，进行造粒，然后将经过造粒的粉料置于钢模中，在压力机上加压形成一定形状的坯体。适于压制高度为 0.3 ~ 60 mm、直径为 5 ~ 500 mm、形状简单的制品。干压成形的实质是在外力作用下，颗粒在模具内相互靠近，并依靠摩擦力牢固地把各个颗粒联系起来，保持一定的形状，这种内摩擦力作用在相互靠近的颗粒表面的结合剂薄层上。

干压成形在氧化铝陶瓷的生产中是比较常用的成形方法，其工艺简单，操作方便，周期短效率高，便于实现自动化生产；此外，坯体密度大，尺寸精确，收缩小，机械强度高。

干压成形对于大尺寸坯体的生产有困难，模具加工复杂、磨损大、成本高。其次，加压只能上下加压，压力分布不均，致密度不均匀，会产生开裂、分层的现象。随着现代化成形方法的发展，这一缺点为等静压成形所克服。

(4) 等静压成形

又称静水压成形，是利用液体介质的不可压缩性和均匀传递压力性的一种成形方法。处于高压容器中的试样受到的压力如同处于同一深度的水中所受到的压力，所以称为静水压，根据这种原理发展起来的成形工艺称为静水压成形或称为等静压成形。

等静压成形方法的特点如下。

① 可以成形一般方法不能生产的形状复杂、大件以及细长的制品，而且成形质量高。

② 可以不增加操作难度而比较方便地提高成形压力，而且压力作用效果比干压方法好。

③ 由于坯体各向受压均匀，其密度高且均匀，烧成收缩小，因而不易变形。

④ 模具制作方便，寿命长，成本较低。

⑤ 可以少用或不用黏结剂。

等静压成形方法可以分为冷等静压和热等静压两种类型，冷等静压又可分为湿式等静压和干式等静压。干式等静压更适于生产形状简单的长形、薄壁、管状制品，已能运用于连续自动化生产。

1.6.3 氧化铝陶瓷的高温烧结过程

多晶陶瓷材料的性能不仅与化学组成有关，而且还与材料的显微结构密切相关。当配方、混合、成形等工序完成后，烧结是使材料获得预期的显微结构、赋予材料各种性能的关键工序。氧化铝陶瓷的烧结就是生坯在高温下的致密化过程。随着温度的升高和时间的延长，固体颗粒相互连接，晶粒长大，空隙和晶界逐渐减少。通过物质的传递，其总体积收缩，密度增加，最终成为坚硬的具有某种显微结构的多晶烧结体。在热力学上，烧结是指系统总能量减少的过程。

高密度、高氧化铝含量的陶瓷分为两类：借助液相的黏滞流动而致密；本质上没有液相的存在，通过固相烧结达到致密化。固相烧结的氧化铝纯度高（$>99.7\%$ Al_2O_3，质量分数），主要应用于要求高的力学性能和/或在高温下有极好的耐腐蚀性能的场合，如高压钠蒸气灯管。液相烧结（LPS）氧化铝的纯度较低，具有代表性的范围为 80% ~ 99.7% 氧化铝。只含有少量晶界玻璃相的高纯氧化铝材料应用于电子和工程领域，例如 95 氧化铝瓷材料用作微电子线路的基片。

(1) 氧化铝陶瓷的烧结理论

1）固相烧结　多晶氧化铝的固相烧结是由于商业需求而发展起来的。1961年R.L.Coble在氧化铝中加入0.25%（质量分数）的MgO，于1 900℃的氢气中烧结，制备了晶粒细、气孔率低、呈半透明状的氧化铝材料，这种材料的商业名称为Lucalox。自从Coble开创性的研究以来，确定MgO抑制Al_2O_3晶粒长大的机理就成为了一项主要的研究任务。

Coble认为MgO溶解于Al_2O_3中，提高了控制扩散过程的离子浓度，从而促进了烧结的致密化。此后，R.Jorgensen等认为MgO固溶在Al_2O_3中并在晶体中控制晶粒长大。1973年A.Mocellin等又提出MgO对晶粒长大的抑制作用，来源于第二相在晶界的钉扎效应。W.C.Johnson等添加了大量的MgO，认为第二相的钉扎效应阻碍晶粒的长大。J.G.J.Peele的结果表明，不论添加MgO的量是多少，均可促进Al_2O_3的致密化，但机理不同：在固溶极限以下，添加MgO主要是由于提高了点缺陷的浓度，加速Al^{3+}的晶格扩散；而当MgO的添加量超过固溶极限以上时，第二相在晶界的钉扎就发生了作用。尹衍升认为MgO的作用是提高了Al^{3+}的缺陷浓度，促进Al^{3+}的扩散。

Bennison和Harmer采用高纯度材料的一组试验证实，MgO能使晶界移动的速率较原来降低50倍。Rodel和Glaeser进一步指出，氧化镁的作用取决于单个晶粒的结晶学形貌，在模型试验中掺入MgO的作用是抑制{1120}晶面的移动。Baik和Moon的结果认为，掺杂氧化镁的作用是间接的，Mg和Ca（即使在最纯的氧化铝中也是存在的）在晶界处偏析，Ca的偏析对结晶取向是高度敏感的，而Mg是不敏感的；当Ca和Mg同时存在时，Ca偏析的各向异性现象将减少。

随着研究工作的不断进展，人们发现了多种氧化物对氧化铝的烧结有促进作用，如氧化钇可以降低氧化铝固相烧结的温度。研究结果表明，当Y_2O_3含量较低时，Y_2O_3在晶界处分凝，形成晶界单分子层富Y相，富集程度主要由添加量、氧化铝晶粒尺寸及氧化铝中的杂质含量来决定。这种富集可能起到了抑制晶粒生长的作用，同时降低了烧结温度。

氧化铝陶瓷原料在高温下挥发性小，烧结是通过扩散来实现的，包括表面扩散和体积扩散。

对于待烧结的氧化铝粉料而言，两个球状颗粒接触处的颈部是凹曲面，表面自由能最低，因此容易产生空位，空位浓度最大，可以说颈部是个空位源。另外晶粒内部的刃型位错和颗粒表面也可视为空位源，空位由空位源通过不同的途径向浓度较低的地方扩散并消失掉，使空位消失的地方称为空位阱，从颈部到晶粒内部存在着一个空位浓度的梯度。物质可以通过体扩散、表面扩散和晶界扩散向颈部定向传递，使颈部不断长大，从而逐渐完成烧结过程。

2）液相烧结　大部分的氧化铝（如75瓷、90瓷、95瓷等）都有意加入CaO和SiO_2。SiO_2在氧化铝中的溶解度较低，在高温下在晶界处形成液相偏析。液相中加入MgO的作用类似于固相烧结，不含MgO的液相烧结氧化铝其晶粒是各向异性的，并出现小晶面；而液相烧结中MgO的存在能获得大小均匀的晶粒。

纯氧化铝晶粒的异常长大是由于晶界玻璃含有Ca、Si杂质。事实上，原始原料在化学上的不均匀性比它在形态上的不均匀性（如大颗粒或硬团聚体）更可能造成异常晶粒长大。片状晶粒形成的驱动力在于正在长大的和正在缩小的晶粒的溶解度不同，这是由于氧化铝相对于液相的曲率半径和各向异性的界面能有差别。晶粒长大受到气孔的阻碍，坯体密度超过临界密度时，晶粒长大被溶解沉淀过程的界面反应所控制。添加剂要能增加界面反应的速率和使基础晶面成为最低能量的晶面。

氧化镁添加剂能使氧化铝晶粒形成接近120°的二面角，从而形成尺寸分布狭窄的等轴晶状显微结构，因此氧化镁具有均化液相烧结氧化铝的显微结构和减少液相烧结氧化铝晶粒的各向异性的作用，类似于在固相烧结氧化铝中的作用。然而液相烧结氧化铝与固相烧结氧化铝相比仍然有异常长大的晶粒。

Kayser等认为，基体晶粒长大速率下降的顺序为：不掺杂的氧化铝、氧化铝+钙长石、氧化铝+钙长石+氧化镁、氧化铝+氧化镁。他们认为这种现象是由于清洁的晶界与有玻璃相的晶界之间迁移速率的差别引起的。如果玻璃相的分布从整个显微结构来看是不均匀的话，就会使晶粒以不同的速率长大，使晶粒变粗。

总之，氧化镁是固相和液相烧结氧化铝显微结构的稳定剂，氧化镁通过固溶体的牵制作用减少晶界的移动，从而减少气孔-晶界分离的倾向，避免由不均匀的素坯组分和/或不均匀的液相分布引起异常晶粒长大。值得注意的是，烧结时晶粒长大和/或液相的存在形成的显微结构可使材料表现出R曲线行为特征，这是因为长柱状晶粒能在裂纹尾部以桥联方式产生裂纹闭合力。

（2）氧化铝陶瓷的烧结工艺

正确选择烧结方法是使氧化铝陶瓷具有理想结构及预定性能的关键，如果在通常的大气条件下（无特殊气氛、常压下）烧结，无论怎样选择烧结条件，也很难获得无气孔或高强度的制品。下面简要介绍几种氧化铝陶瓷及其特种陶瓷的烧结工艺方法。

1）低温烧结　在尽可能低的温度下制备陶瓷是人们早有的愿望，这种方法可以降低能耗，使烧结成本降低。低温烧结方法主要有以下两种。

① 引入添加剂　这种方法根据添加剂的作用机理分为两种：一是添加剂的引入使晶格空位增加，易于扩散，烧结速度加快；另一种是添加剂的引入使液相在较低的温度下生成，出现液相后晶粒能做黏性流动，因而促进了烧结。

② 使用易于烧结的高活性粉体　烧结一般采用高活性的氧化铝粉体。活性氧化铝粉体定义为：在相对低的烧成温度（约1 550～1 600℃）下能获得大于99.5%的高密度氧化铝烧结体的粉体。为获得高的活性，可将拜耳氧化铝粉在纯、细、等轴和α-相这些方面进行处理，但如果颗粒尺寸过小，由于操作和工艺方面的问题，会使素坯密度降低和难以烧结。总之，随粉体颗粒的微细化，粉体的显微结构和性能将会发生很大的变化，尤其是对亚微米-纳米级的粉体来说，它在内部压力、表面活性等方面都会有意想不到的性能，因此能加速粉料在烧结过程中的动力学过程，降低烧结温度和缩短烧结时间。

2）热压烧结　如果加热粉体的同时进行加压，那么烧结主要取决于塑性流动，而不是扩散。对于同种材料而言，压力烧结与常压烧结相比，烧结温度可以低很多，而且烧结体中的气孔率也较低。另外，由于在较低的温度下烧结，抑制了晶粒的成长，所得的烧结体致密，且具有较高的强度（晶粒细小的陶瓷，强度较高）。

① 热压法　又称压力烧结法，是对较难烧结的粉料或生坯在模具内施加压力，同时升温的烧结工艺。加压操作一般有恒压法，即整个升温过程中都施加低压，高温时加到预定的压力。此外还有真空热压烧结、气氛热压烧结、连续加压烧结等。在热压中最重要的是模具材料的选择，使用最广泛的模具材料是石墨。但因目的不同也可采用氧化铝和碳化硅作为模具。

② 高温等静压法　高温等静压法（HIP）类似于成形方法的冷等静压法。高温等静压中用金属箔代替橡皮膜，用气

体代替液体。该方法使物料受到各向同性的压力，因此陶瓷的显微结构均匀。另外，HIP中施加压力高，这样就能使陶瓷坯体在较低的温度下烧结，使常压下不能烧结的材料有可能烧结。

3）气氛烧结　对于在空气中很难烧结的制品或者为防止其氧化等，研究和提出了气氛烧结的方法，即在炉膛内通入一定的气体，形成所要求的气氛，在此气氛下进行烧结。

4）其他的烧结方法

① 电场烧结　即在直流电场作用下烧结陶瓷坯体。

② 超高压烧结　即在几十万个大气压以上的压力下进行烧结。特点是不仅能够使材料迅速达到高密度、具有细晶粒，而且使晶体结构甚至原子、电子状态发生变化，从而赋予材料在通常烧结或热压烧结工艺下所不能达到的活性。

1.6.4　氧化铝的显微结构与性能的关系

氧化铝的显微结构与其宏观性能密切相关。Morrell将氧化铝按氧化铝的质量分数分为以下6类。

固相烧结：大于99.7%；液相烧结包括99.0%～99.7%、96.5%～99.0%、94.5%～96.5%、86%～94.5%和80～86%。

我国的分类与此类似，高铝瓷大体上有75、80、95、99瓷之分。

纯$\alpha-Al_2O_3$较大多数硅酸盐陶瓷更致密、更硬、更具刚性和更耐高温，因此一般来说，在氧化铝陶瓷中增加第二相的比例，会降低其密度、弹性模量、强度、硬度和耐热性。但制造氧化铝含量高的产品需要纯的原料和高的烧结温度，增加了产品的成本。有意识地加入添加剂制造氧化铝有很多原因，首先可以降低烧结温度；其次允许使用较便宜的纯度较低的原料；此外，还可以改善成形时泥浆的流变行为和调整产品的性能。氧化铝的品种很多，每一种都有其性能范围。显微结构的变化（气孔率、晶粒和第二相的组分）对性能有重要的影响。

固相烧结氧化铝是采用高纯度粉体制备的晶粒均匀的单相陶瓷。在空气中烧成的产品可能含有一些残留的气孔。但在还原气氛（氢气）中烧成的产品能完全消除气孔。通常是在空气中于1 600～1 700℃进行烧结，残留约5%的气孔率。这样，烧结后期氧化物基体中的气孔都成为了孤立气孔，气孔的进一步缩小必须使气孔中的气体溶解到氧化物中并扩散到外表面。氮气在烧结温度时不会溶解到氧化铝中，因此在空气中烧结时气孔的缩小只能进行到不断增加的气孔内压力和减小表面能的驱动力达到平衡为止。在氢气中烧结时，由于氢在氧化铝中有较大的溶解度和高的扩散系数，这样可以提高气孔排除的速率和降低基体中的气孔率。用作钠蒸气灯灯管的半透明氧化铝在1 700～1 800℃下于氢气气氛中烧结，就是基于这种考虑。为了增大平均晶粒尺寸，则在较高温度下进行烧结。由于氧化铝的折射率具有各向异性，在每一晶界处都会引起一部分光的散射，大的晶粒尺寸降低了晶界的线密度，从而增加了可见光的总透过率。

当99.8%的氧化铝材料在较高的温度下用作耐火材料时，如用作坩埚，材料中不能加入氧化镁，因为它在高温下易挥发，所以在这些应用中所使用的氧化铝均具有粗晶粒的显微结构。由于平均晶粒尺寸较大的缘故，这些粗晶粒的氧化铝耐火材料的性能相对较差。为了控制晶粒的长大，即使加入0.1%的MgO也能使获得的氧化铝强度大大增加，使其能在高温、电绝缘性能的领域得以应用，如窑具、热电偶，以及小截面和薄壁部件，如棒或管。

99%～94.5%的氧化铝材料含有晶界玻璃相的比例逐渐增加，为了获得所需的致密度和最终的产品性能，必须小心地控制玻璃相的成分。晶界玻璃相通常包括加入的氧化物（如氧化钙或氧化镁）在内的铝硅酸盐。氧化铝中的玻璃相简单地作为致密的助熔剂时，其显微结构显示氧化铝晶粒均匀分布并完全被玻璃相隔开。在更高温度下烧成的其他氧化铝材料，可能出现氧化铝的重结晶，以提供内部相互连接的网络。在这些材料中气孔通常位于氧化铝和玻璃相之间的界面处，这些氧化铝不能在很高的温度下使用，但在电子行业有很多用途。一般来说，第二相的存在取决于所用的组分、烧成温度和冷却速度（冷却速度越快，玻璃相越多），玻璃相晶化的难易程度强烈地依赖于晶界间玻璃相中的氧化镁和氧化钙的比例。含有玻璃相氧化铝陶瓷的力学性能取决于玻璃相的线膨胀系数和晶化程度，特别是晶界玻璃相析晶引起体积变化会诱发显微裂纹，使材料的断裂强度降低。

但晶界玻璃相的存在并不是一定有害的。例如，常需对基片进行金属化，以便于进行铜焊和银焊，同时提供导电的表面。如钼锰法工艺或厚膜电路工艺，在烧结时都要依赖基片上的粉末与基片中原有的晶界玻璃相发生相互作用。

含80%～94.5%的氧化铝材料一般用作绝缘子或低温机械部件或耐火材料。玻璃相结合的绝缘子和机械部件在低于1 500℃下烧成，它们在相当低的温度下可能会受到玻璃相黏滞流动的损害。如果采用非等轴的氧化铝颗粒为原料，在材料的制备过程中玻璃相的流动特性可使颗粒重排，从而导致各向异性的晶粒结构和性能。

1.6.5　氧化铝陶瓷的加工

烧结的试件可能需要进行一种或数种车削、施釉和金属化的操作，称之为加工。成形中器具的磨耗及干燥和烧结中的收缩使出炉制品一般具有1%～2%的尺寸偏差，用研磨剂（如SiC和金刚石粉）研磨和抛光，可使试件尺寸精确保持在允许公差范围内。研磨和抛光的成本一般比较高，当需要特别光滑或易清洁的表面时，就采用施釉的方法。施釉是将试件浸入适合的釉浆中或直接进行喷涂而获得粉末层，然后在其熔融温度附近（通常为600～1 000℃）烧成。釉层的线膨胀系数必须小于坯体的线膨胀系数，以便降温后在釉层中产生压应力，这种线膨胀系数的偏差不能超过$(2\sim3)\times10^{-6}$/℃。

金属化是为了制作电极或使陶瓷和金属之间相互粘接。导体或半导体陶瓷上的电极必须选择那些不会对电流输送造成不必要势垒的金属。目前氧化铝金属化一般都使用钼锰粉体的涂料，涂敷在氧化铝上，并在湿氢中烧成，在氧化铝的表面充分反应形成牢固的黏结层，然后采用电镀法将Ni沉积在金属化的表面，氧化铝陶瓷就可用Cu-Ag易熔合金焊接在金属上了。

目前，氧化铝陶瓷材料的加工一般使用平面磨床、内圆和外圆磨床。

1.7　氧化铝陶瓷的应用

常见的氧化铝的主要配方和主要的性能见表2.3-6和表2.3-7。

1.7.1　氧化铝陶瓷在纺织行业中的应用

最初75氧化铝陶瓷被广泛用作纺织机械的配件，因用量很大，纺织瓷一度成为75瓷的代名词。纺织瓷（见图2.3-14）主要要求瓷体硬度大，经久耐磨。95瓷的特性明显优于75瓷，因而几年间，75纺织瓷件就被95瓷件所取代。随着高速纺织机的引进，当纺速高达5 000 m/min时，发现95瓷件的表面出现明显毛刺等现象，造成断线、纺出的线存在等级差等问题。一些关键的纺织瓷件必须使用99瓷，因为99瓷件的可磨表面粗糙度比95瓷体低。

随着99瓷生产的需要，已经研制出了具有一定生产能力的温度在1 800℃以上、氢气气氛的高温钼丝炉，可以烧

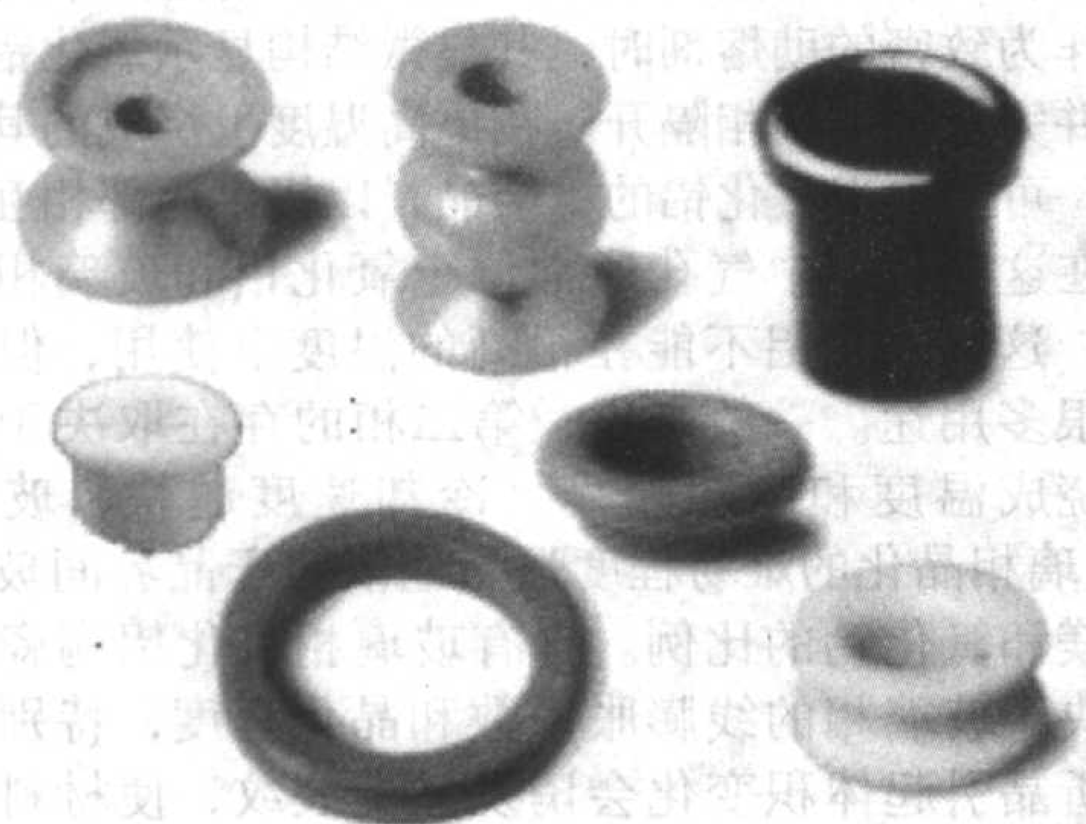


图 2.3-14　常见的纺织瓷件

制半透明的浆体。这种瓷体的耐磨性、表面粗糙度等指标比在空气气氛中烧结的 99 瓷要好，这可能是今后纺织瓷件发展的方向。

1.7.2　氧化铝陶瓷在电子行业中的应用

含量在 75%～85%之间的氧化铝瓷，曾在电子陶瓷中广泛用作金属膜电阻和绕线可变电阻基体（见图 2.3-15）。随着电器小型化的需要，集成电路的迅猛发展，要求瓷体的介质损耗尽可能的小。就介质损耗而言，75 瓷比 95 瓷大，而 95 瓷又比 99 瓷大。因此在该领域的应用情况是，99 瓷优于 95 瓷，95 瓷优于 75 瓷。该应用的一项要求是瓷体的表面粗糙度指标，也是 99 瓷最优。而最基本的抗电性能指标，75 瓷、95 瓷和 99 瓷均能满足要求。目前，在该领域我国以 95 瓷的生产为主，或在 95 瓷的基础上，将 Al_2O_3 的含量适当地提高一些。真正的氧化铝含量在 99%以上的氧化铝陶瓷很少。目前生产 95 瓷为主的主要原因是：95 瓷的各项性能指标基本上能满足绝大多数工业技术的要求；99 瓷的生产难度大，工艺要求明显高于 95 瓷，原料纯度高，烧成温度高，各工序要求严格；95 瓷的生产比 75 瓷的生产成本稍高。可以说 95 瓷以其优越的机械电气特性，并且吻合现有通用窑用耐火材料可承受的烧成温度，是其得以大量生产的客观条件之一。但随着技术的发展，要求也不断提高，在许多的应用领域，95 瓷被 99 瓷逐步取代的趋势越来越明显。



图 2.3-15　各种电瓷

1.7.3　透明氧化铝陶瓷

透明氧化铝陶瓷在 20 世纪 50 年代就出现了，其主要成分是 α-Al_2O_3。这种氧化铝陶瓷具有优越的性能，如对可见光和红外光的光透过性能良好、比体积电阻大、高温强度大、耐热性好、耐腐蚀性强，具有广泛的用途，所以这里单独列出来，详细论述它的制备工艺。

通常，陶瓷制品的内部存在气孔和杂质，其晶界和晶体结构对光产生反射和吸收损失，故它是不透明的。要使陶瓷制品具有透明性，必须设法使陶瓷对光的散射和吸收越少越好，此时陶瓷才能变成透明体。

陶瓷材料对光线的吸收是由多晶材料本身和杂质引起的；而散射可由多晶材料的外表面引起，也可以由材料内部的散射中心所引起。材料内部的散射中心来自多晶体本身折射率不同的杂质以及微气孔。散射与晶粒大小有密切的关系。晶粒直径与入射光波长度相同时散射最大。当消除了杂质和微气孔造成的吸收和散射时，陶瓷的透光性主要取决于多晶体本身对光的吸收性能。其透光率为：

$$T=\frac{I}{I_0}e^{-\alpha t}e^{-ct_v d_v[(n_\alpha-n_v)/\lambda]^2}\quad(\%)$$

式中，I_0 为入射光强度；I 为透射光强度；α 为多晶体的吸收系数；t 为微气孔平均直径；t_v 为微气孔有效厚度，相当于最紧密堆积状态在一个截面堆积的微气孔的厚度；d_v 为微气孔平均直径；n_α 为多晶体的折射率；n_v 为微气孔的折射率；λ 为入射光波长；c 为常数，通常为 7。

由此可知，欲使陶瓷具有透光性，必须具备以下条件。

1）致密度高（为理论密度的 99.5%以上）。

2）晶界上不存在微气孔，或微气孔大小较光波长小得多。

3）晶界上没有杂质及玻璃相，或晶界上的光学性质与微晶体之间差别很小。

4）晶粒较小且均匀，其中没有空隙。

5）晶体对入射光的选择吸收很小。

6）表面粗糙度要低。

上述条件中，最重要的是获得高致密度和具有均匀的晶粒尺寸。

（1）透明氧化铝陶瓷的制造工艺

1）工艺控制　在工艺上，Al_2O_3 的纯度、细度、成形方法、烧结方法等，对其透光率也有很大的影响，归纳起来有以下三个方面：采用高纯氧化铝原料、在真空或氢气气氛中烧结和添加异常粒子成长控制剂。

2）工艺方法

① 高纯氧化铝原料的制备　在前面的章节中已经有了论述。

② 成形　透明氧化铝的成形，通常采用注浆法和等静压法成形。注浆成形浆料的 pH 值应保持在 3.5 左右，这样流动性较好。等静压成形则需要将原料先进行造粒处理，但原料的损失率较大。20 世纪 90 年代起，GE，Phillips 等国际大公司采用挤出成形工艺制备了透明氧化铝陶瓷坯体，原料的利用率较高。

③ 烧结　透明氧化铝陶瓷的烧结应在氢气或真空条件下，于 1 700～1 900℃下进行。一般在氢气气氛下烧结，这样气孔容易从坯体中排除而形成透明陶瓷。

美国的“Lucalox”透明陶瓷，采用两次烧结法，将含有 0.5%MgO 的氧化铝粉成形后，先在 1 000～1 700℃氧化气氛下烧结 1 h，然后在真空或氢气中于 1 700～1 950℃烧结。

2002 年以来，中国科学院上海硅酸盐研究所采用先进的挤出成形工艺，通过调节烧结助剂和优化升温制度，有效地控制了异常粒子成长，在氢气气氛中烧结制备了性能良好的一体化透明氧化铝陶瓷管（见图 2.3-16）。

（2）透明氧化铝的用途

透明氧化铝陶瓷可以用作熔制玻璃的坩埚，在某些场合可代替铂金坩埚；可以用作红外监测窗的材料，常用来制作高压钠灯灯管；由于其比体积电阻大、高温强度大的特性，还可以用于制造集成电路的基片、高频绝缘材料以及用作结构材料等。

氧化铝陶瓷脆性的改善，见氧化锆 ZTA 一节。

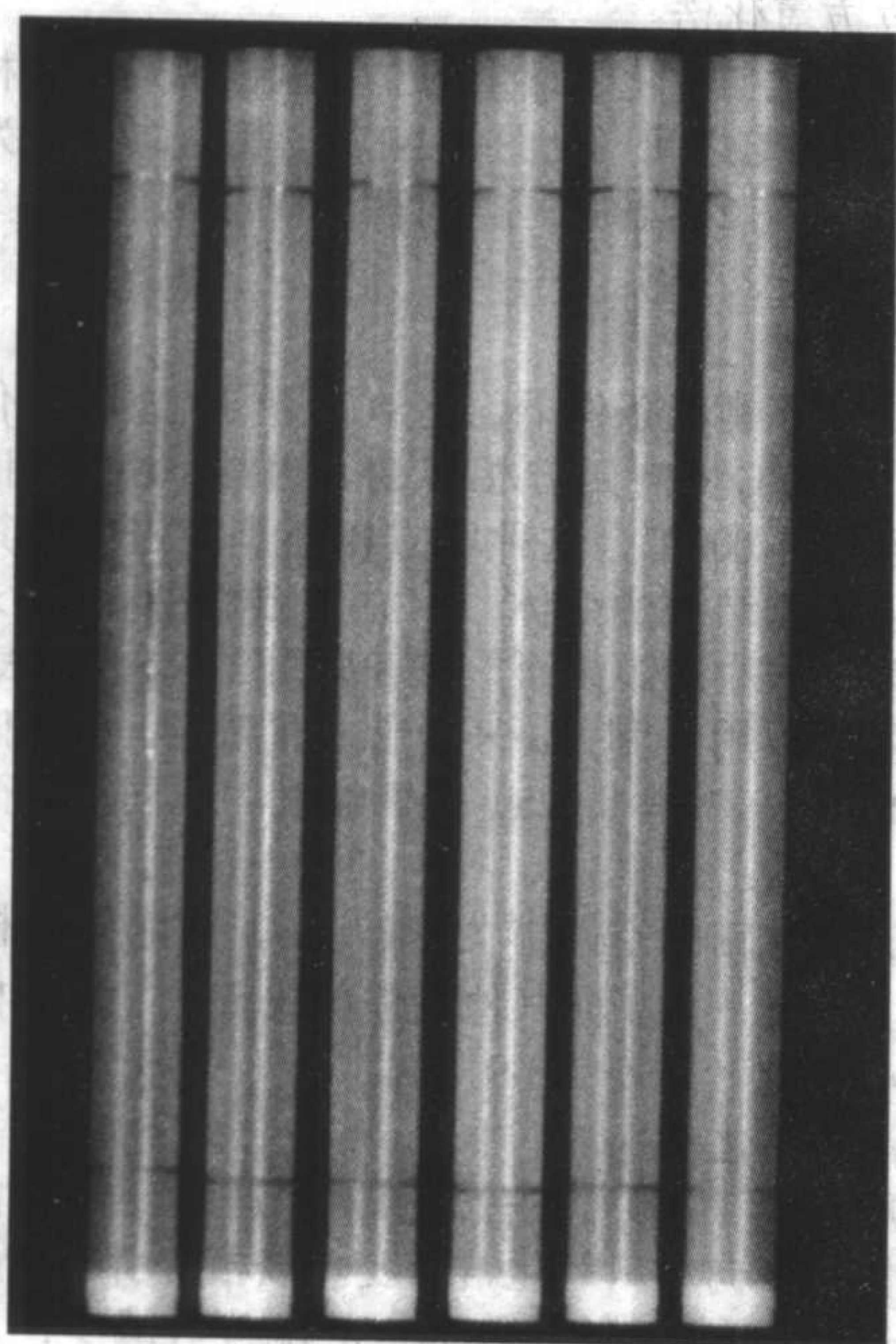


图 2.3-16 一体化透明氧化铝陶瓷管

2 氧化锆增韧陶瓷

2.1 氧化锆增韧陶瓷概述

氧化锆材料具有高熔点、低的热导率、高硬度、低的摩擦系数、耐磨、化学惰性和良好的电性质（绝缘和电导）等，但氧化锆材料的传统应用是高级耐火材料和铸造用的型砂等。1975 年 R.C. Garvie 等提出了利用氧化锆四方相→单斜相的马氏体相变来提高氧化锆强度和韧度的全新思路。通过氧化锆的稳定化处理，使烧结体中的四方相氧化锆稳定至室温（即介稳四方相）并能在外力作用下相变为单斜相，伴随着马氏体相变产生的体积膨胀和切应力对裂纹的扩展产生阻碍，大大增强了材料抵抗裂纹扩展的能力，从而提高了氧化锆陶瓷的抗弯强度和断裂韧度。这篇在 Nature 杂志上发表的题为"Ceramic steel?"的研究论文吸引了各国政府、研究院所、大学和生产企业对氧化锆陶瓷进行系统而深入的研究。迄今，已经研制出氧化锆增韧陶瓷（zirconia toughened ceramics）这样一大类高性能陶瓷，在目前所有的单相陶瓷材料中氧化锆增韧陶瓷具有优异的室温力学性能。在此基础上氧化锆增韧陶瓷材料还被广泛应用于其他氧化物和非氧化物陶瓷材料体系的强化和增韧，衍生出一系列具备不同性能的复相材料体系。这些研究促进了连续五届"氧化锆科学与工艺国际会议"的召开，同时出版了同名的专著《氧化锆科学与工艺Ⅰ-Ⅴ》。这些会议和文献揭示了这一领域取得的重要进展，包括早期氧化锆的稳定和目前氧化锆四方相→单斜相的马氏体相变有关的相变增韧模型，以及针对氧化锆增韧陶瓷性能的开发应用。表 2.3-8 列出了相关的氧化锆陶瓷材料体系的英文缩写以及相应的组分特点。

本节将叙述氧化锆多形体及其相变，Y-TZP（Y_2O_3 稳定的四方相氧化锆多晶体）、Ce-TZP（CeO_2 稳定的四方相氧化锆多晶体）、Mg-PZT（MgO 部分稳定氧化锆）和 ZTA（氧化锆增韧氧化铝）等氧化锆增韧陶瓷的制备过程、显微结构、性能、增韧机理和用途。

表 2.3-8 几类主要的氧化锆增韧陶瓷的简称和特点

缩写	材料体系的组分特点
TTZ	相变增韧氧化锆（transformation-toughened zirconia），含 PSZ 和 TZP 相的氧化锆陶瓷
Ca-PSZ	CaO 为稳定剂，含量一般在 7.5% ~ 8.7%（摩尔分数）（约 4.0%，质量分数）之间
Mg-PSZ	MgO 为稳定剂，含量一般在 8.5 ~ 10%（摩尔分数）（约 2.8% ~ 3.5%，质量分数）之间
TZP	四方相氧化锆多晶体（tetragonal zirconia polycrystals），由在室温下稳定存在的四方相氧化锆晶粒构成，常见的稳定剂为 Y_2O_3 和 CeO_2
Y-TZP	Y_2O_3 为稳定剂，含量一般在 2% ~ 3%（摩尔分数）（约 3.5% ~ 5.2%，质量分数）之间
Ce-TZP	CeO_2 为稳定剂，含量一般在 8% ~ 16%（摩尔分数）之间
TTC	相变增韧陶瓷（transformation-toughened ceramics），在陶瓷体系中引入特定结构的氧化锆颗粒来提高力学性能
ZTC	氧化锆增韧陶瓷（zirconia toughened ceramics），在陶瓷体系中引入特定结构的氧化锆来提高力学性能
ZTA	氧化锆增韧氧化铝（zirconia toughened alumina），在氧化铝基体中引入特定结构的氧化锆来提高力学性能

2.1.1 矿物资源

自然界主要的含锆矿物有锆英石、斜锆石、钠锆石、斜钠锆石、异性石－负异性石、锆针钠钙石、铌锆钠石和钛锆钍矿等，其中，主要的工业矿物是锆英石（也称锆石，$ZrSiO_4$、zircon）和斜锆石（ZrO_2、baddeleyite）。锆英石主要产出于岩浆岩中，在变质岩和沉积岩中也较为常见。由于性质稳定，在砂矿中最容易富集成矿。化学计量的锆英石的成分为 $ZrSiO_4$，含 67.2% ZrO_2，32.8% SiO_2。此外，除了约含 1% 的铪之外，矿物中通常还含有少量的钍、铀、稀土元素、钇、钙、镁、铁、铝、磷、氢和其他微量元素以及铀和钍放射衰变生成的铅和其他裂变产物。经过萃取和重结晶分离后的氧氯化锆等锆的化工原料中基本不含放射性，可安全地应用于生产和生活领域。锆英石的伴生矿物以钛铁矿、金红石、独居石、榍石为主，脉石矿物以石英为主。斜锆石是一种天然单斜晶系的二氧化锆，比较纯的斜锆石主要含 ZrO_2（约 96.5% ~ 98.9%），还含有少量的铁、硅、钙和其他杂质。

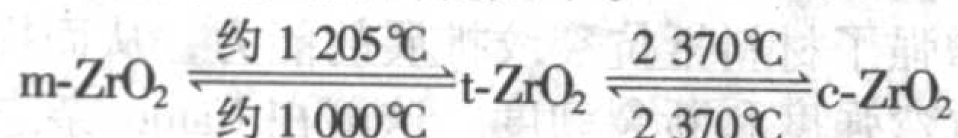
锆英石主要矿床类型为砂矿，其次是风化壳矿床和原生矿床。砂矿又分为滨海砂矿和冲积砂矿，滨海砂矿的规模和产量远大于冲积砂矿。商业斜锆石的矿床主要分布在巴西和南非。澳大利亚是世界上最大的锆英石生产国，第二是南非，第三是美国，第四是印度，第五是俄罗斯，其次为塞拉利昂和斯里兰卡，再次为中国和巴西。

滨海砂矿是目前中国的主要矿床类型，辽东半岛、山东半岛、福建、广东、海南诸省沿海都有分布，大中型矿如海南万宁、广东海丰等地。据报道，我国的锆英石储量折合为

ZrO_2 约 500 万吨。

2.1.2 氧化锆的晶体结构和物理性能

纯氧化锆在常压下有三种多型体：立方相（cubic）、四方相（tetragonal）和单斜相（monoclinic）。在设计氧化锆陶瓷的化学组成、相组成、显微结构和性能等方面，研究纯氧化锆的多型体和它们之间的相互关系是非常重要的。在升降温过程中，三种结构之间的转化如下。



$$m\text{-}ZrO_2 \underset{约1\,000℃}{\overset{约1\,205℃}{\rightleftharpoons}} t\text{-}ZrO_2 \underset{2\,370℃}{\overset{2\,370℃}{\rightleftharpoons}} c\text{-}ZrO_2$$

纯氧化锆多型体的稳定温度还与压力有关，其温度压力相图如图 2.3-17 所示。

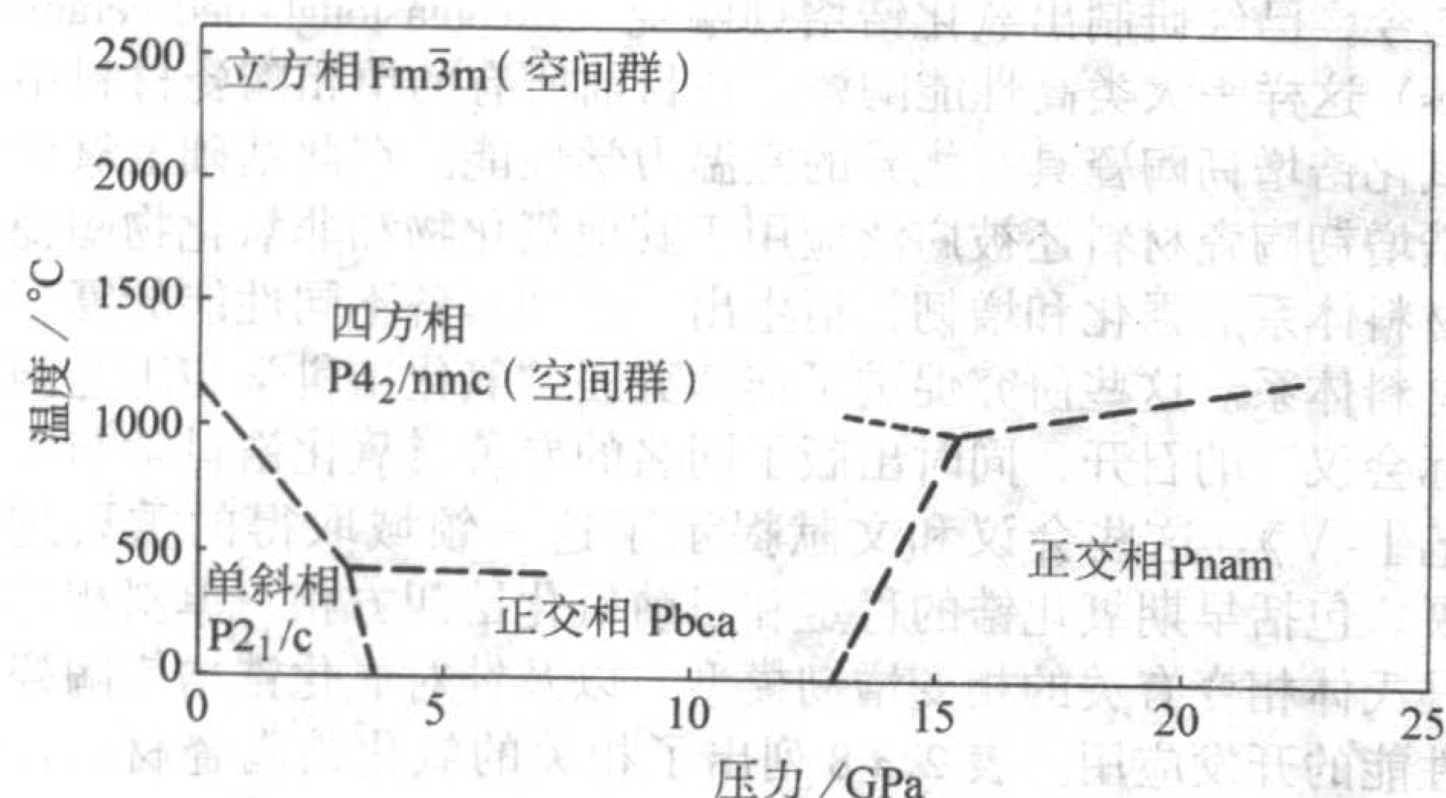


图 2.3-17 纯氧化锆的温度压力相图

(1) 立方氧化锆

对于纯氧化锆，化学计量的立方氧化锆是高温相，存在于 2 370 ~ 2 710℃之间（见图 2.3-17）。其晶体结构为立方萤石型结构（见图 2.3-18a），空间群为 Fm$\bar{3}$m，晶胞参数 $a \approx 0.512$ nm（见表 2.3-9）。

(2) 四方氧化锆

在热力学平衡的条件下，化学计量的纯立方氧化锆在温度降至约 2 370℃将向四方相转变。通常，由于相变滞后，当温度降至约 1 000℃，这种四方相还是稳定的，其晶体结构为立方萤石型结构的变体，由立方结构沿 <001> 方向氧原子上下移动很小的距离而形成（见图 2.3-18b 和表 2.3-9）。这个改变量可以用 δ 和 c/a 来度量，在高温下，纯四方氧化锆的 $\delta = 0.054$，$c/a = 1.025$，随着温度的不同，有微小的波动。

纯四方氧化锆的空间群为 $P4_2/nmc$，其晶体结构为四方原始晶胞。但是，为了同其他变体相比较，晶体结构被描述为四方面心晶胞（见表 2.3-9）。

(3) 单斜氧化锆

当温度降至 1 000℃左右，四方相通常变得不稳定，将通过马氏体相变向单斜氧化锆转变。该相变引起 9°的切应变和 4.5% 的体积膨胀，并导致 Zr^{4+} 的配位数减少，从 8 配位到 7 配位。其空间群为 $P2_1/c$，单位晶胞参数见表 2.3-9，晶体结构如图 2.3-18c 所示。

单斜氧化锆的结构特点决定其热膨胀具有各向异性（见

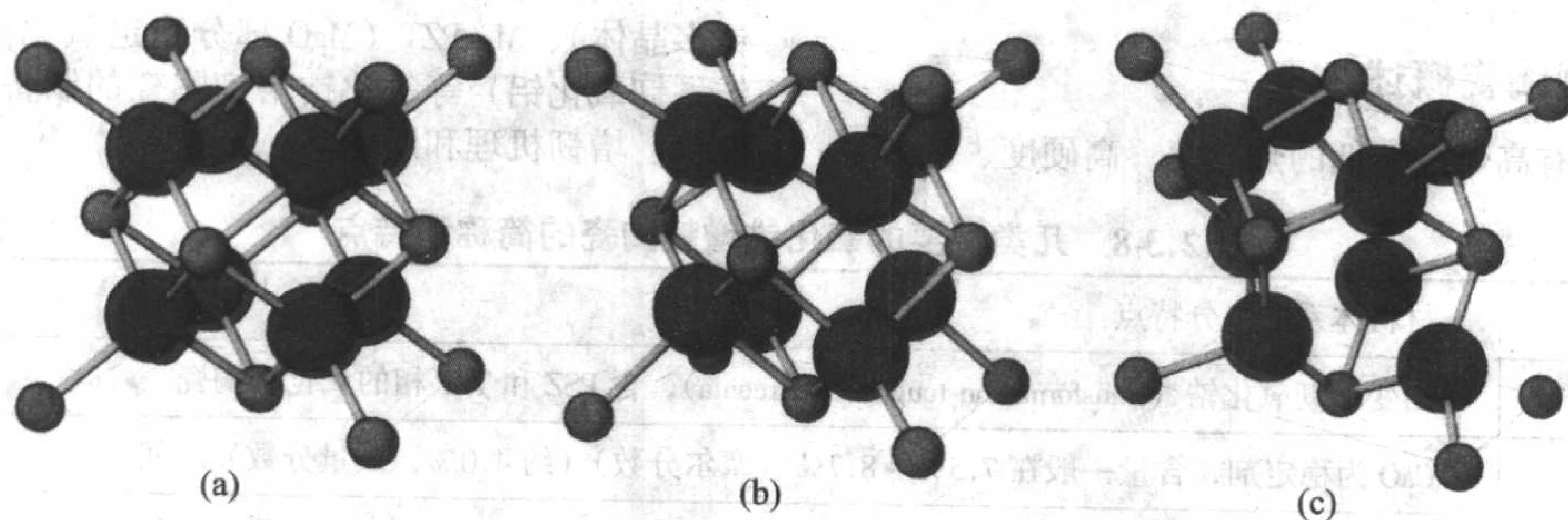


图 2.3-18 氧化锆的立方相（a）、四方相（b）和单斜相（c）

表 2.3-9 氧化锆多形体的稳定范围、晶胞参数和原子位置

相	稳定温度范围/℃	晶胞参数（外推至室温）/nm				原子位置			
		a	b	c	β	原子	x	y	z
立方相	2 377 ~ 2 710	0.511 7	0.511 7	0.511 7	90	Zr	0	0	0
						O	0.25	0.25	0.25
四方相	1 205 ~ 2 377	0.507 1	0.507 1	0.518 8	90	Zr	0	0	0
						O	0.25	0.25	0.204 4
单斜相	0 ~ 1 205	0.515 07	0.520 28	0.531 56	99.194	Zr	0.275 4	0.039 5	0.208 3
						O_1	0.070 0	0.331 7	0.347 7
						O_2	0.441 6	0.756 9	0.479 2

图 2.3-19）。随着温度的升高，晶胞参数 c 显著增加，b 却几乎保持不变，a 接近于平均值。这与 t-m 相变的中子衍射表研究结果相吻合。不同方法测定的不同晶体的轴向压缩率与弹性常数测量值的比较表明 b 轴最难压缩，这与线膨胀系数的结果相一致。

(4) 相间的相互关系

综上所述可以看出，随着温度的降低，多型体之间空间群的变化是 Fm$\bar{3}$m（c 相）到 $P4_2/nmc$（t 相），再到 $P2_1/c$（m 相）。从多型体之间的体积变化来看，在纯氧化锆中，c→t 相变的体积变化很小或者没有体积膨胀，属于二级相变；t→m 相变伴随不连续体积膨胀和滞后效应，属于一级相变。对于立方相氧化锆而言，Zr 离子的配位数为 8，Zr 离子与其周围的 O 离子形成四面体结构；在四方相氧化锆中 Zr 离子的配位数仍然为 8，但根据与 Zr 离子距离的不同可将 O 离子

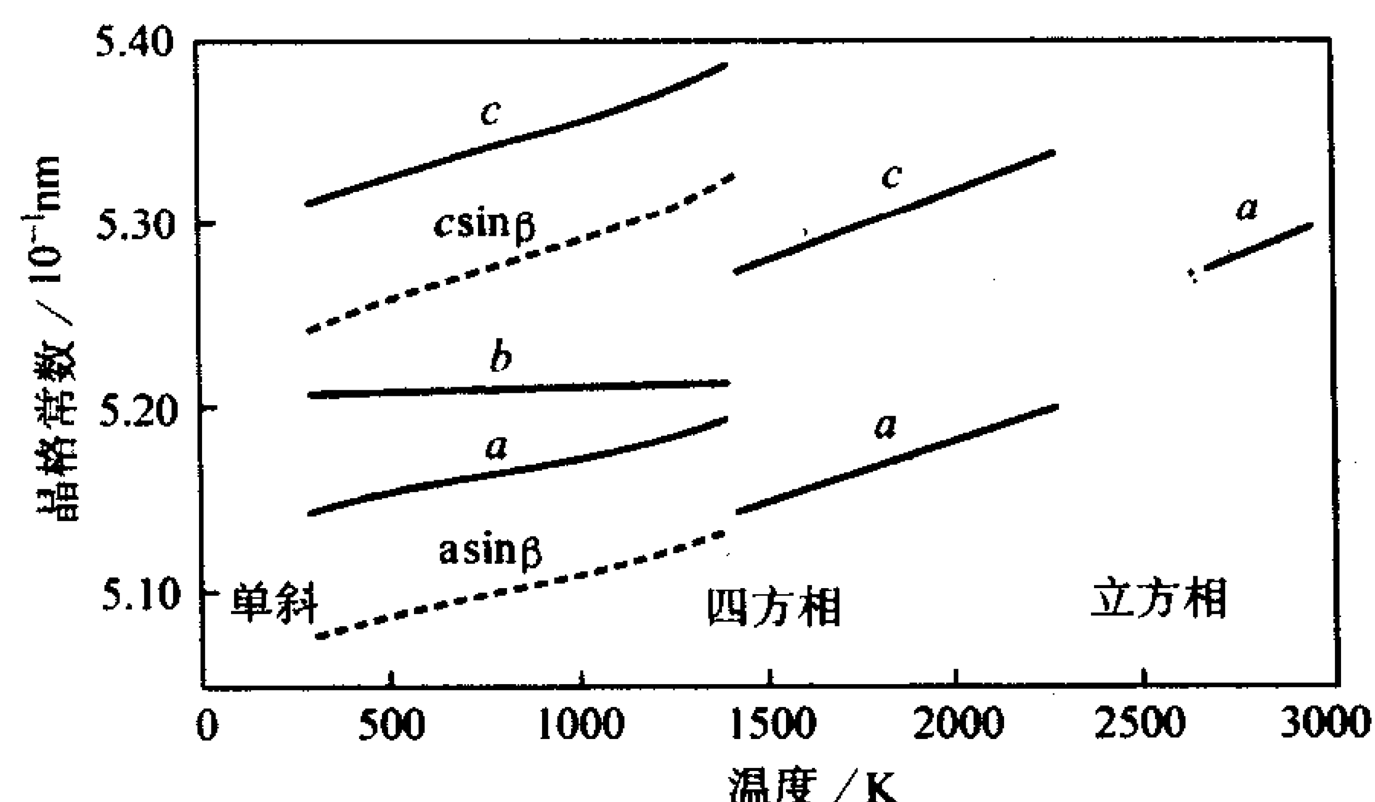


图 2.3-19 常压下氧化锆多形体晶格参数随温度的变化

分为两组：在单斜相中 Zr 离子的配位数变为 7，其晶体结构由 Zr-O 三角形配位层和 Zr-O 四面体配位层交替构成。表 2.3-10 列出了三种氧化锆晶体的物理性能。

表 2.3-10 三种不同晶体构型氧化锆的基本物理性能

项目		立方相	四方相	单斜相
熔点/℃		2 500 ~ 2 600		
密度/g·cm^{-3}		5.68 ~ 5.91	6.10	5.56
硬度/GPa		7 ~ 17	12 ~ 13	6.6 ~ 7.3
线膨胀系数 (0 ~ 1 000℃) /10^{-6}K^{-1}	平行 *a* 轴	7.5 ~ 13	8 ~ 10	6.8 ~ 8.4
	平行 *b* 轴			1.1 ~ 2.0
	平行 *c* 轴		10.5 ~ 13	12 ~ 14
热导率 /W/(m·K)$^{-1}$	100℃	1.675		
	1 300℃	2.094		

（5）纯氧化锆稳定的晶粒尺寸

这种机制是 R.C.Garvie 基于 ZrO_2 晶粒尺寸足够小时，四方相的表面能（γ_t）低于单斜相的表面能（γ_m）而提出的。室温下亚稳四方相稳定的条件为：

$$(G_t - G_m) + S_t\gamma_t - S_m\gamma_m \leqslant 0$$

式中，G 为单晶的摩尔自由能；γ 为表面能；S 为表面积。R.C. Garvie 通过热力学计算，确定纯氧化锆的晶粒尺寸≤30 nm 才能获得亚稳四方相。这方面的工作被单斜氧化锆的球磨实验所证实，当单斜 ZrO_2 的颗粒减小到 10 nm 时，(111) m 减弱，而 (111) t 增强，证实了纯氧化锆晶粒临界相变尺寸的存在。

2.1.3 氧化锆的稳定

不含稳定剂的氧化锆在高温下形成的立方相或四方相在冷却至一定温度时都要变为单斜相，这种由 t→m 的马氏体相变，伴随约 4.5% 的体积膨胀和约 6% 的切应变，从而产生破坏性的应力致使氧化锆陶瓷开裂，很难将纯氧化锆制备成完整的制品。

所以，早期的研究主要集中于氧化锆的“稳定”，希望氧化锆中的高温四方相或立方相能够稳定或部分稳定至室温，制成氧化锆材料，从而充分利用氧化锆的物理化学特性。这种稳定主要通过添加其他氧化物作为稳定剂来实现。氧化锆的稳定不仅与稳定剂的种类及含量有关，还与晶粒的大小、晶粒所受的束缚应力和制备工艺等密切相关。

（1）稳定剂的种类和含量

由于纯 ZrO_2 晶粒的相变临界尺寸过小，在烧结过程中都伴随着晶粒长大，因此很难获得晶粒为 30 nm 左右的烧结体。最常用的稳定剂为 Mg、Ca、Y、Ce 的氧化物，实际上全部稀土元素的氧化物都能与氧化锆形成固溶体。一般说来，在八配位（四方相和立方相）锆离子的位置，一些离子能稳定氧化锆相，条件是该离子半径与 Zr^{4+} 半径相差小于 40%。稳定过程的确切机理仍然不清楚。在某些条件下，离子键合的比例增加时，会使立方结构更加稳定。另外，一些合金添加剂促使阴离子的有序化（阳离子仍然是无序的），使晶格更加稳定。部分稳定氧化锆（PSZ）主要以 CaO、MgO 为稳定剂，四方氧化锆多晶体（TZP）主要以 Y_2O_3、CeO_2 为稳定剂。由于稳定剂的种类和含量不同，相变临界尺寸的大小也有差异。

Y_2O_3 稳定的 ZrO_2，烧结温度 1 400 ~ 1 600℃，烧结体的晶粒尺寸在 300 ~ 500 nm 之间。当 Y_2O_3 的含量小于 1%（摩尔分数，下同），烧结体冷却至室温后，几乎全部相变为单斜相；当 Y_2O_3 的含量在 1% ~ 2% 之间，烧结体冷却至室温后，部分四方相相变为单斜相；当 Y_2O_3 的含量在 2% ~ 4% 之间，烧结体几乎全部由四方相组成。1 400 ~ 1 600℃ 烧结的 Ce-TZP 晶粒的相变临界尺寸比较大，在 2 ~ 4 μm 左右。

高温烧结和热处理的 Mg-PSZ 陶瓷中，获得优异性能的四方相相变临界尺寸为 150 ~ 200 nm（沿 *c* 轴方向）；而采用共沉淀法制备的粉体，2.3% MgO 稳定的四方 ZrO_2 的临界晶粒尺寸为 50 nm 左右。高温烧结和热处理的 Ca-PSZ 陶瓷中，优异性能的四方相相变临界尺寸为 60 ~ 100 nm。

由于 t-ZrO_2ss（四方氧化锆固溶体）粉体或烧结体的晶粒尺寸有一个分布范围，而且稳定剂的均匀分布还比较难以控制。共沉淀法制备的 3Y-TZP（含 3% Y_2O_3 的四方氧化锆多晶体）粉体，Y_2O_3 在颗粒中的含量在 1% ~ 7% 之间波动。一个定量的相变临界尺寸有待进一步的研究。

（2）束缚应力

t→m 相变存在体积膨胀效应，外界有束缚应力可以抑制体积膨胀。增大束缚应力可以使超过临界尺寸的四方相稳定至室温（见图 2.3-20）。这在 ZTA 陶瓷中特别明显，由于受到高弹性模量的 Al_2O_3 晶粒的束缚，ZTA 陶瓷中的 ZrO_2 室温相变临界尺寸在 800 nm 左右，而在 3Y-TZP 中则为 300 ~ 500 nm。在 Mg-PSZ 中，也正是由于立方 ZrO_2 大晶粒对其中亚稳四方相的束缚，相变临界尺寸才提高到 150 ~ 200 nm，而无束缚的粉体却是 50 nm 左右。

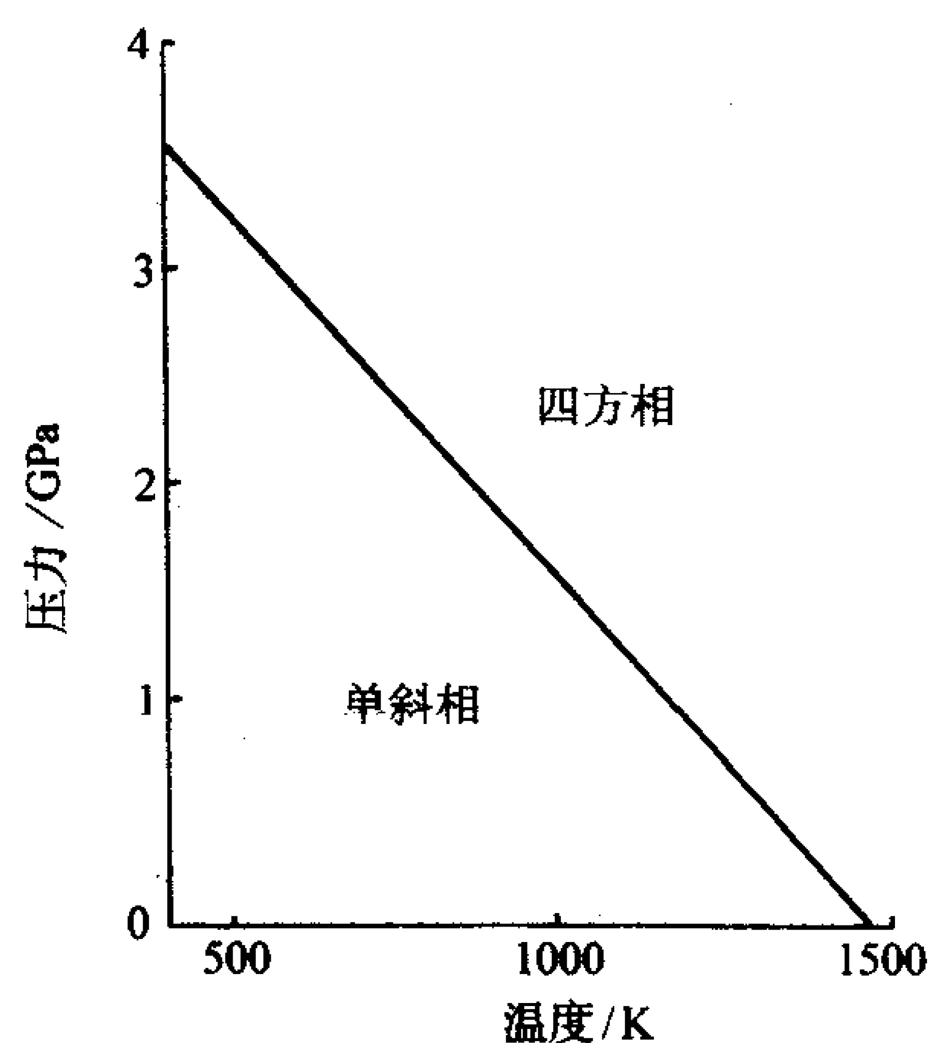


图 2.3-20 单斜氧化锆稳定的温度和压力范围

（3）晶格应变

对于超细氧化锆粉体，具有团聚性质的晶粒间由于晶界的存在产生的晶格应变阻止 t→m 相变。这实际上与前面讨论的外界应力的束缚相一致。

2.1.4　氧化锆陶瓷的增韧机理

ZrO_2 增韧陶瓷有三种主要的增韧机制：应力诱导相变增韧、微裂纹增韧和裂纹弯曲增韧。

（1）应力诱导相变增韧

亚稳 t-ZrO_2 在外部张应力作用下会转变为热力学稳定的单斜相，这一相转变伴随着体积膨胀和切应变。当裂纹尖端扩展至这些处于亚稳态的 t-ZrO_2 晶粒时，裂纹尖端周围存在一个张应力作用区，作用区内的 t-ZrO_2 吸收裂纹尖端应力所做的功从而转变成 m-ZrO_2，使裂纹尖端应力集中得到消除或缓解，从而阻止裂纹进一步扩展。产生的压应力能够减小并最终阻止裂纹的扩展。许多陶瓷工作者都致力于这方面的研究。A.G. Evans 等建立的数学模型已被接受。将相变增韧看作裂纹钝化过程，通过引入相变带的概念建立了该过程的数学模型。在这些概念的基础上，裂纹钝化过程可以很方便地通过膨胀应变 e^T 得到检验。

当裂纹完全包含在相变带内时，相变对韧度的贡献 ΔK_C 可表示为：

$$\Delta K_C = \frac{0.21 E e^T V_f h^{1/2}}{1-v}$$

式中，E 为弹性模量；v 为泊松比；h 为相变带的宽度；V_f 为已相变 ZrO_2 的体积分数；e^T 为相变过程中的膨胀应变。当相变带内只包含部分裂纹时，将产生 R-曲线（阻力曲线）行为，韧度的增加与裂纹扩展的长度 Δa 有关，其表达式为：

$$\Delta K_C \approx \left[\frac{0.44}{\pi(1-v)}\right] E e^T V_f h^{1/2} \tan^{-1}\left(\frac{\Delta a}{h}\right)$$

上述模型具有两个优点：建立了韧度增加与相变过程（如体积膨胀、切应变和相变带尺寸）的直接关系；解释了 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷中的 R-曲线行为。

F.F.Lange 曾经采用 Griffith 方法和 Irwin 方法来计算应力诱导条件下相变增韧对于材料断裂韧度的提高，两种方法得到了相同的临界应力强度因子 K_{IC} 的表达式：

$$K_{IC} = \sqrt{K_0^2 + \frac{2RE_C V_i\left(|\Delta G^C| - \Delta U_{sd}\right)}{(1-v_C^2)}}$$

式中，K_0 为不存在相变增韧时材料的临界应力强度因子；E_C 和 v_C 分别为材料的弹性模量和泊松比；V_i 和 R 为四方相的体积分数和与裂纹有关的相变带尺寸；$(|\Delta G^C| - \Delta U_{sd})$ 是单位条件引力场诱导相变所做的功；$|\Delta G^C|$ 为相变的化学自由能变化，ΔU_{sd} 是剩余应变能。

高濂在 Y-TZP 体系中的工作表明，在一定的稳定剂含量下，四方 ZrO_2 晶粒的保留与否取决于晶粒尺寸。ZrO_2 颗粒在不同的尺寸区域对应于不同的主导增韧机制，其中应力诱导相变增韧是主要的增韧机制。进一步研究发现，只有在应力作用区内晶粒尺寸较大、稳定剂含量较低的四方 ZrO_2 晶粒才可以在应力诱导下起相变增韧作用，提出了“可相变四方相 ZrO_2 含量”的新概念，得出修正的氧化锆陶瓷临界应力强度因子（即通常所说的断裂韧度）：

$$K_{IC} = \sqrt{K_0^2 + \frac{2h\Delta V_t E_C\left(\Delta G^C_{t\to m} + \Delta U_{str} + \Delta U_s\right)}{(1-v_C^2)}}$$

式中，ΔV_t 是应力诱导下可相变四方相氧化锆的体积分数；ΔU_{str}、ΔU_s 分别为相变引起的应变能和表面能变化；$\Delta G^C_{t\to m}$ 是相变的化学自由能变化；h 是与裂纹有关的相变带尺寸。

最简单的确定“可相变四方相 ZrO_2 的含量值”是断裂表面单斜相的含量和抛光面单斜相的含量之差。样品中单斜相的含量由下式计算：

$$X_m\% = \frac{I_{(111)m} + I_{(11\bar{1})m}}{I_{(111)m} + I_{(11\bar{1})m} + I_{(111)t/c}} \times 100\%$$

式中，$I_{(111)m}$、$I_{(11\bar{1})m}$ 和 $I_{(111)t/c}$ 分别指晶面（111）m、（11$\bar{1}$）m 和（111）t/c 的衍射峰强度；X_m 为单斜相的质量分数。

以 Y-TZP 陶瓷为例，要想获得力学性能优良的材料，首先要优化 Y_2O_3 的含量并尽量使其分布均匀。Y_2O_3 的含量过低会使材料中出现大量的单斜相氧化锆，严重降低材料的力学性能，甚至开裂；Y_2O_3 的含量过高会降低可相变四方相的体积分数，也不利于性能的提高。在 Y_2O_3 的含量和分布状态优化的条件下，Y-TZP 中存在一个最佳晶粒尺寸范围。当材料中 ZrO_2 晶粒尺寸满足这一要求时，材料的力学性能达到最佳。

温度是影响应力诱导相变增韧的主要因素。随着温度升高，由于相变驱动力的下降，这种增韧效果会逐渐减弱直至消失。

（2）微裂纹增韧机理

氧化锆增韧陶瓷材料中的微裂纹可分为残余微裂纹和应力诱导微裂纹。材料烧结的降温阶段，氧化锆相变形成的微裂纹为残余微裂纹；断裂过程中由于相变而形成的微裂纹为应力诱导微裂纹。残余应力是形成应力诱导微裂纹的必要条件，而残余应力本身并不足以引起自发微裂纹。当外应力、相变引起的张应力与残余应力一起作用时，才会形成微裂纹。

残余微裂纹得到了广泛的研究，并被认为是氧化锆增韧陶瓷材料中最为常见的增韧机理之一。冷却过程中，大于临界晶粒尺寸的氧化锆晶粒，将发生四方相到单斜相的转变，并在氧化锆晶粒周围形成切应力。这样，在氧化锆晶粒与基体之间就会形成微裂纹，在应力场的作用下微裂纹传播或偏转并吸收断裂能。

在建立模型时，微裂纹的密度是决定增韧程度的关键因素。Evans 由弹性模量的变化推断微裂纹增韧也是裂纹钝化过程。因此，增韧依赖于裂纹尖端相变带的演变。当相变带内只包含部分裂纹时，裂纹钝化仅仅是因为相变带的弹性模量减少。然而，这一减少在很大程度上被裂纹的传播所抵消，因而总的增韧效果并不明显。当传播的裂纹完全被包含在相变带中时可以获得最大增韧效果，表达式如下。

$$\Delta K_C = K_C\left(0.04 f_S + 0.25 f_S^2 h^{1/2} E\theta\right)$$

式中，f_S 为微裂纹的饱和密度；h 为相变带的宽度；E 为弹性模量；θ 为膨胀应变（来自于部分残余应力的释放）。

A.G.Evans 等还考虑到了微裂纹材料具有的 R-曲线行为。随着微裂纹密度的增加其韧度增加，然而过高的微裂纹密度会导致韧度减小和强度下降。

与应力诱导相变增韧不同的是，微裂纹增韧将导致强度下降。应力诱导微裂纹被认为是相变增韧材料中获得最大强度的关键机理。应力诱导相变增韧陶瓷的抗弯强度由临界相变应力决定，这一应力是指使四方相颗粒发生转变的应力。残余微裂纹的连接或聚合将严重降低材料的强度。

N.Claussen 等提出利用下式来计算微裂纹对断裂韧度的贡献：

$$\Delta K_C = \sqrt{2E\gamma m\rho}$$

式中，E 为材料的弹性模量；γ 为裂纹表面的比表面能；ρ 为裂纹区的大小；m 为微裂纹面积密度，与氧化锆晶粒的体积分数成正比，与晶粒尺寸成反比。

（3）裂纹弯曲增韧机理

除应力诱导相变增韧和微裂纹增韧作用以外，ZrO_2 作为复合材料的第二相还具有裂纹偏转增韧强化的作用。第二相颗粒偏转增韧强化作用在于颗粒与基体之间的线膨胀系数和弹性模量的差异，导致颗粒周围形成应力场。例如，当基体的线膨胀系数小于第二相颗粒时，烧结体在烧结温度的冷

却过程中，第二相粒子将处于拉应力状态，而在基体内部将产生径向张应力和切向压应力。当扩展着的裂纹尖端与这种应力场发生作用时，可使裂纹尖端的应力状态发生扭曲，使裂纹扩展发生偏转、绕道、分岔甚至被钉扎，从而提高材料的抗断裂能。

在上述三种增韧机制中，相变增韧与裂纹弯曲是严格叠加。而相变增韧与微裂纹增韧往往同时起作用，有微裂纹存在时的相变增韧作用要小于无微裂纹时的相变增韧。

2.2 Y-TZP 增韧陶瓷

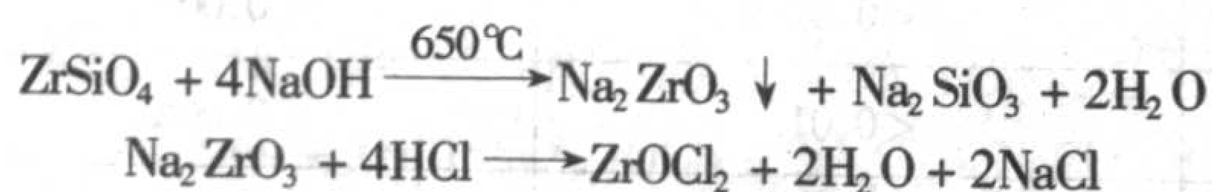
2.2.1 粉体的制备

Y-TZP 陶瓷粉体需要具备以下性能：成分分布均匀（最好在原子级别）、超细且粒度分布窄、无团聚、烧结活性高等。制备氧化锆增韧陶瓷粉体的原料是相应的含锆化工品。

（1）含锆高纯化工原料的制备

用于制备高性能氧化锆粉体的化工原料主要有氧氯化锆、硝酸锆、硫酸锆、锆的醇盐、碳酸锆、氢氧化锆等，目前主要是氧氯化锆。它们主要来源于锆英石的直接分解。在杂质控制方面，通过溶液的萃取和重结晶，可以将纯度提高到 99% 以上。

1）碱熔法

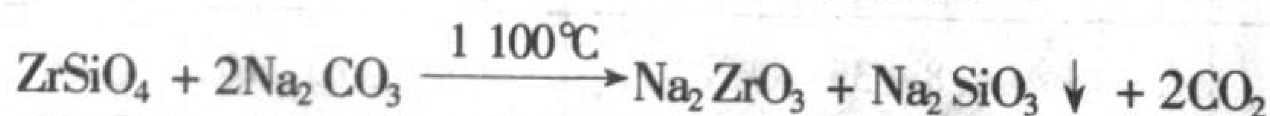


$$ZrSiO_4 + 4NaOH \xrightarrow{650℃} Na_2ZrO_3\downarrow + Na_2SiO_3 + 2H_2O$$

$$Na_2ZrO_3 + 4HCl \longrightarrow ZrOCl_2 + 2H_2O + 2NaCl$$

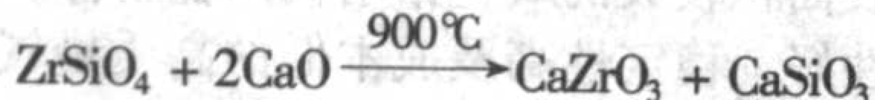
碱熔法首先将锆英石精矿与烧碱在 650℃左右熔融，用热水将溶于水的硅酸钠和不溶于水的锆酸钠分离；然后用盐酸与锆酸钠反应形成水溶性的 $ZrOCl_2$，再过滤、洗涤、分离其他杂质；随后将母液蒸发降温结晶出 $ZrOCl_2\cdot 8H_2O$，经洗涤和重结晶提纯 $ZrOCl_2\cdot 8H_2O$。如果采用硫酸与锆酸钠可以制备硫酸锆。

2）煅烧法　用 Na_2CO_3 作为溶剂，在 1 100℃将 $ZrSiO_4$ 精矿和 Na_2CO_3 进行煅烧，其余工艺同碱熔法。

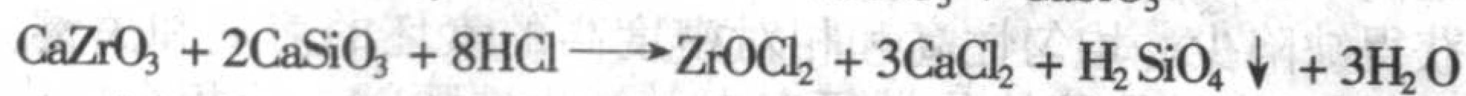


$$ZrSiO_4 + 2Na_2CO_3 \xrightarrow{1\,100℃} Na_2ZrO_3 + Na_2SiO_3\downarrow + 2CO_2$$

以 CaO 为分解物，在 900℃将 $ZrSiO_4$ 精矿和 CaO 进行煅烧，该工艺增加用冷稀盐酸分离过量的石灰或其他易溶杂质，随后以热稀盐酸处理分离硅酸，其余工艺同碱熔法。



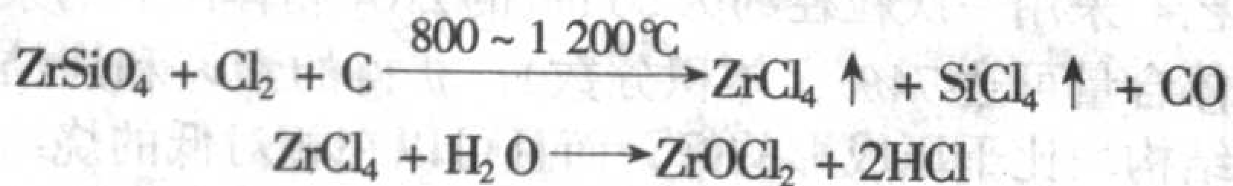
$$ZrSiO_4 + 2CaO \xrightarrow{900℃} CaZrO_3 + CaSiO_3$$



$$CaZrO_3 + 2CaSiO_3 + 8HCl \longrightarrow ZrOCl_2 + 3CaCl_2 + H_2SiO_4\downarrow + 3H_2O$$

以 $CaCO_3$ 为分解剂，工艺同以 CaO 为分解剂的方法，只是在 1 100℃烧结。

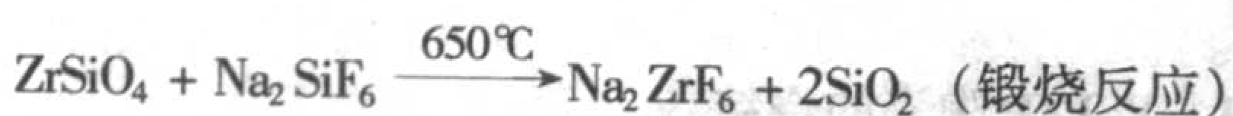
3）直接氯化法　锆英石精矿、焦炭和氯气在 800～1 200℃发生氯化反应生成气相的 $ZrCl_4$ 和 $SiCl_4$，通过冷凝器分离出 $ZrCl_4$，将 $ZrCl_4$ 水解形成 $ZrOCl_2$，再降温析晶形成 $ZrOCl_2\cdot 8H_2O$，经洗涤和重结晶提纯 $ZrOCl_2\cdot 8H_2O$。



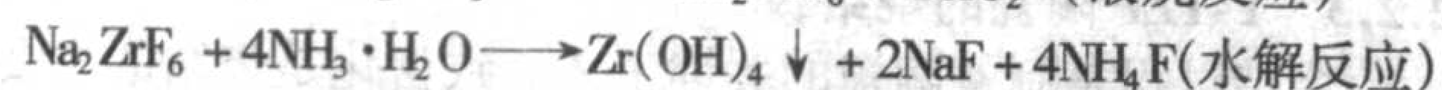
$$ZrSiO_4 + Cl_2 + C \xrightarrow{800\sim1\,200℃} ZrCl_4\uparrow + SiCl_4\uparrow + CO$$

$$ZrCl_4 + H_2O \longrightarrow ZrOCl_2 + 2HCl$$

4）氟硅酸法　将锆英石精矿和氟硅酸钠混合煅烧，可以制备氟锆酸钠，用氨水水解分离出来的氟锆酸钠形成 $Zr(OH)_4$ 沉淀。



$$ZrSiO_4 + Na_2SiF_6 \xrightarrow{650℃} Na_2ZrF_6 + 2SiO_2 \text{（锻烧反应）}$$

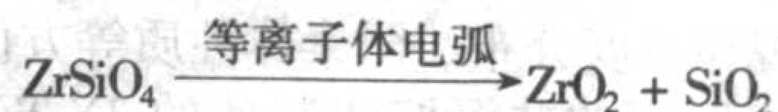


$$Na_2ZrF_6 + 4NH_3\cdot H_2O \longrightarrow Zr(OH)_4\downarrow + 2NaF + 4NH_4F \text{(水解反应)}$$

除氟硅酸法外，锆的可溶盐溶液中加入碳酸铵可以获得碳酸锆。经过一系列的化学反应，可以制备出锆的醇盐等。

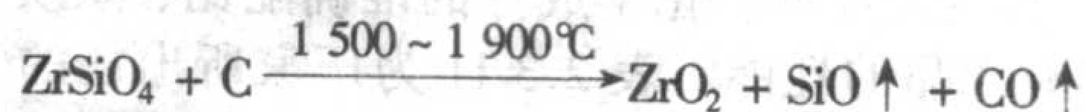
（2）ZrO_2 陶瓷粉体的制备

1）等离子体法和电熔法　等离子体法：利用等离子体电弧将锆英石在高温下分成 ZrO_2 和 SiO_2 两相，用碱溶解 SiO_2 过滤即可，直接制备 ZrO_2 粉体。



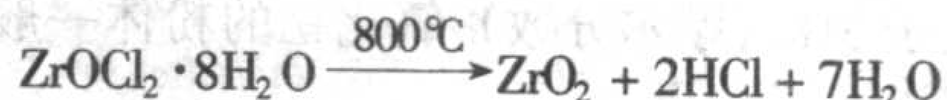
$$ZrSiO_4 \xrightarrow{\text{等离子体电弧}} ZrO_2 + SiO_2$$

电熔法：加入 C 将其中的 SiO_2 在高温下还原成 SiO 挥发掉，直接制备 ZrO_2 耐火材料使用的粉体。



$$ZrSiO_4 + C \xrightarrow{1\,500\sim1\,900℃} ZrO_2 + SiO\uparrow + CO\uparrow$$

2）直接煅烧法



$$ZrOCl_2\cdot 8H_2O \xrightarrow{800℃} ZrO_2 + 2HCl + 7H_2O$$

除氟硅酸锆和锆的醇盐以外，可以将上述高纯化工原料直接煅烧获得 ZrO_2 粉体。

这些方法是目前大量生产低端工业氧化锆粉体的方法，由于工艺本身的限制，所制备的 ZrO_2 粉体的团聚状态和颗粒尺寸很难控制，电熔法和等离子体法制备的氧化锆粉体所含杂质较多。这些方法也可以在适宜的工艺阶段加入稳定剂，但最终制备的粉体稳定剂分布不均匀，不能满足一些特殊应用，如微电子、高性能结构和功能氧化锆陶瓷等。

3）湿化学方法　为了适应氧化锆增韧陶瓷对粉体的要求，开拓了用湿化学方法制备氧化锆粉体。如大规模工业生产的共沉淀法、粉体成分分布均匀的溶胶凝胶法、粉体无团聚的水热沉淀法和粉体形状可控的微乳液法等。

与其他制备方法相比较，共沉淀法是一种常用的大规模工业生产高性能氧化锆粉体的方法。先将氧氯化锆或其他可溶性锆盐与作为稳定剂的可溶盐类在适当的化学环境下均匀混合，再将沉淀剂（如氨水、草酸、碳酸铵等）加入溶液中共沉淀。最后将沉淀物（氢氧化物、草酸盐或碳酸盐等）经过洗涤、过滤、干燥和煅烧等过程，制成所需稳定剂的氧化锆粉体。

关于氧化锆超细粉体的表征，目前着重研究了团聚体的几何性质（尺寸、形状、分布及含量）和物理性质（密度、内部显微结构、一次颗粒间的键合性质）。然而，减少粉体中的团聚体是获得性质优良氧化锆粉体的关键。研究表明，在颗粒结构中桥氧键的形成是引起颗粒团聚的主要原因。为了减少在沉淀物处理和粉体煅烧过程中形成团聚体，特别是硬团聚体的形成，采用了有机介质洗涤、冷冻干燥、水热处理和燃烧合成等诸多先进工艺。目前已较好地掌握了共沉淀法工艺制备超细氧化锆粉体过程中的起始溶液状态、沉淀过程、稳定剂的种类和含量等诸多因素对最终粉体性能的影响。能制备颗粒尺寸 10～50 nm、无硬团聚体的 Y-TZP 和 Y-PSZ 等多种纳米级氧化锆粉体。如图 2.3-21 所示为经过 700℃、2 h 煅烧后得到的无硬团聚体、颗粒尺寸分布窄、一次颗粒尺寸为 15～20 nm 的 3%（摩尔分数）Y_2O_3/ZrO_2 粉体的形貌。

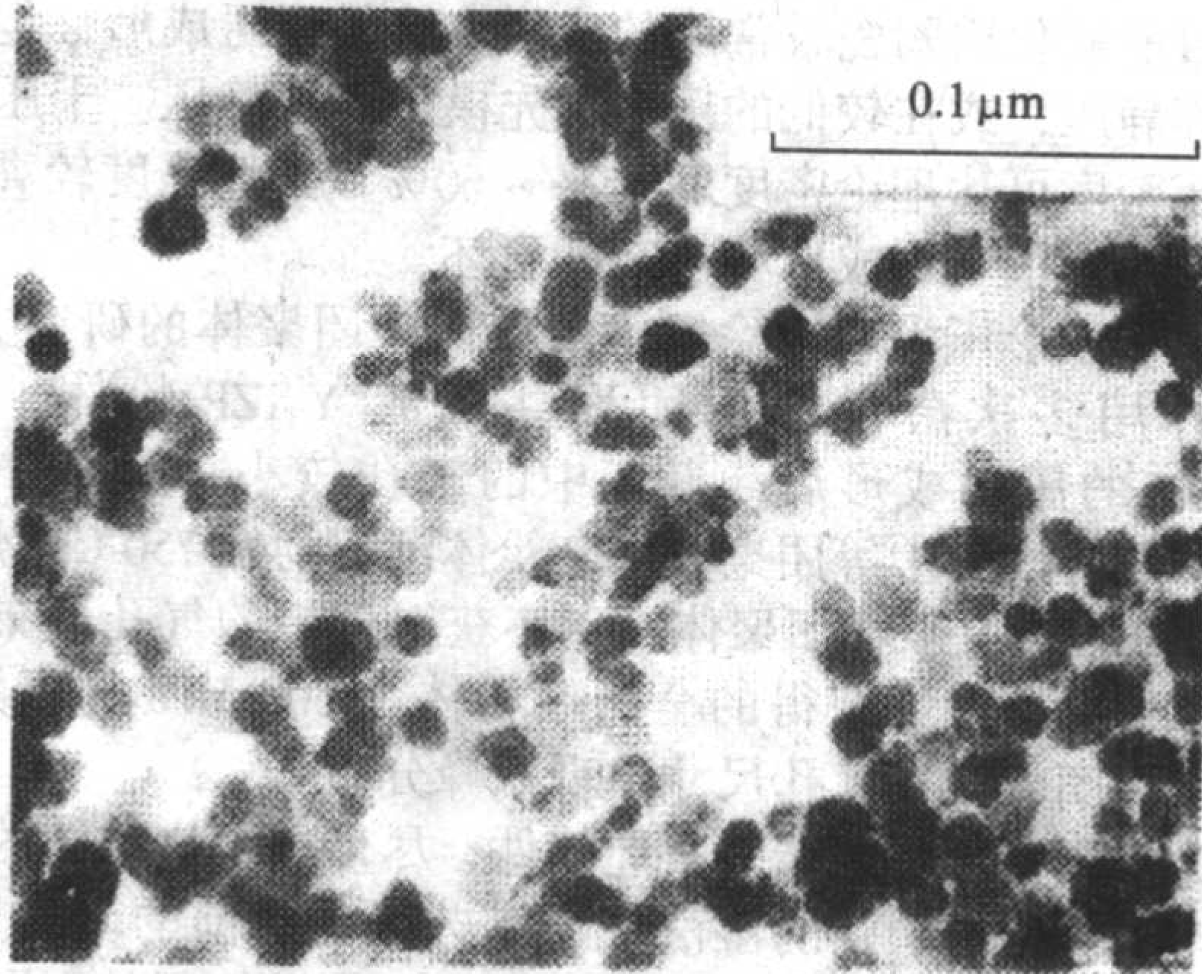


图 2.3-21　采用共沉淀法制备，经 700℃、2 h 煅烧后的 3%（摩尔分数）Y_2O_3/ZrO_2 粉体的形貌

高性能氧化锆粉体主要对粉体的化学组成及其分布、相组成、颗粒形貌和粒度分布、团聚体性质等方面有特殊的要求。从下面三家厂商的共沉淀法制备的3Y-TZP（3% Y_2O_3，摩尔分数）粉体的性能中可以看出。

1）粉体的纯度高、化学成分的准确配比、杂质的存在有时会影响产品的性能。表2.3-11为厂家所出售的3Y-TZP氧化锆粉体的性能指标。这些厂家对氧化钇的含量有所规定，含量大于3%（摩尔分数）氧化钇的粉体一般不用于制备Y-TZP陶瓷。

2）粉体尽可能具备成品所需的物相，并在烧结过程中不发生对产品性能不利的相变。如果氧化锆粉体含有单斜相，在烧结过程中，发生单斜相四方相的体积收缩的相变，形成收缩裂纹不利于素胚的致密和性能的提高。粉体的相组成也应成为氧化锆粉体的重要指标，并且是衡量工艺稳定性的重要参数。

3）粉体无团聚体、粒径小和粒度分布窄。团聚体的存在不利于烧结，也不利于控制烧结体的显微结构均匀性和性能的提高。相对而言，小粒径的粉体可以降低烧结温度和缩短烧结时间。不同的颗粒尺寸具有不同的烧结性能，烧结速率不同，烧结体中会出现密度不同的区域，影响显微结构的均匀性和性能。所以单一粒径、无团聚的超细粉体是最理想的粉体。

表2.3-11 氧化钇稳定氧化锆粉体的基本性质

项目	FMY-2.0	OZ-3Y	TZ-3Y
ZrO_2（HfO_2）/%	>94	94	94.8
Y_2O_3（摩尔分数）/%	—		3（2%~8%，摩尔分数）
Y_2O_3（质量分数）/%	5.2±0.2	5.1	5.1
SiO_2/%	<0.01	<0.015	0.004
Fe_2O_3/%	<0.005	<0.01	0.003
Na_2O/%	<0.005	<0.01	0.006
Al_2O_3/%	<0.005	微量	0.007
Cl^-/%	<0.02	<0.02	
H_2O/%	<0.5		
灼减	<1.0	<1.0	0.60
松装密度/（g/mL）	<0.7		
平均粒径 D_{50}/μm	<5	2~3	0.3
比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	8~30	8~35	16
颗粒尺寸（一次粒径）/nm			25

4）粉体的流动性 对于微米或纳米粒径的粉体，在干法成形前用喷雾造粒等方法造粒，增加粉体的流动性，否则会影响素坯密度的均匀性。

2.2.2 Y-TZP陶瓷的成形

经过适当处理的粉料通过成形制备出具有特定形状的素坯。理想的素坯密度高，具有一定强度（可以对素坯进行加工）和净尺寸（烧结后加工余量少）等特点。

目前氧化锆陶瓷较常用的成形方法是干压成形，包括模压和等静压，或在较低的压力下先模压再等静压。干压成形的素坯密度可达理论密度的55%~60%，素坯强度较高，便于加工，但很难制成形状复杂的素坯。

关于成形压力对消除氧化锆粉体中团聚体的研究方面，施剑林用多次醇洗的无团聚共沉淀Y-TZP粉体，通过100 MPa的压力成形后，素坯中的气孔较小，尺寸分布较窄。未经醇洗的中等团聚Y-TZP粉体沉淀物经750℃煅烧后，在250 MPa可以破坏团聚体，素坯获得理想的气孔分布。通过喷雾造粒再煅烧获得的全团聚粉体在500 MPa的压力下，难以破坏团聚体，气孔尺寸出现双峰分布。

为了制备形状复杂的素坯部件，尽量减少烧结体的后加工成本，氧化锆陶瓷的湿法成形工艺成为目前的研究重点。根据湿法成形工艺中液相被排除的物理化学机制的不同，分为注浆成形、凝胶浇注成形、直接凝固注浆成形和离心浇注成形等。

对于比表面积较大的氧化锆增韧陶瓷粉体，制备固体含量高、流变性好、稳定性高及成本低的高质量氧化锆浆料是获得缺陷少、均匀性高和相对密度高的素坯的前提和关键。在ZrO_2浆料的胶体化学研究中，氧化锆颗粒在液相介质中的表面特性、浆料的流变特性和悬浮稳定机理是关注的焦点。通过调节浆料的酸碱度、添加剂和表面活性剂能够明显地改善浆料的流变性能和悬浮性。采用Zeta电位测量、红外光谱和俄歇能谱来研究浆料中物理化学环境对颗粒表面特性、分散行为和流变性能的影响，从而指导和优化浆料的制备工艺。采用一次粒径约为30 nm的ZrO_2粉体配制的浆料最高固体含量可达74%（体积分数），获得的素坯和烧结体的显微结构均比干压成形的好，而且可以在相对低的烧结温度下（1 100℃）获得致密。关于注射成形，以热塑性树脂和石蜡为增塑剂，在加热时获得塑性，成形后冷却得以固化。采用该方法制备出用于光纤插芯和套管所需的专业粉体及其制品。

2.2.3 Y-TZP陶瓷的烧结

烧结过程是制备陶瓷的关键工艺。致密化是烧结的主要目的，也是获得高性能陶瓷的必要条件。烧结还决定着物质的平衡（化学成分和相组成的平衡）和显微结构的变化，即晶粒长大和形状的变化、晶界的形成及其性质、缺陷的形成及其性质等。依据加热的方式以及促进致密化的因素可以分为无压烧结、热压烧结、高温等静压烧结、放电等离子体烧

结和微波烧结等。

1）无压烧结 氧化钇稳定氧化锆陶瓷的烧结可以参考 H.G.Scott（1975）提出的 ZrO_2-Y_2O_3 系统相图（见图 2.3-22），含量约 3%（摩尔分数，下同）Y_2O_3 的氧化锆固溶体，能获得四方相氧化锆陶瓷（四方氧化锆多晶体或 TZP）。该陶瓷由 P.H.Rieth 等于 1976 年首先报道。采用超细粉在 1 400～1 550℃ 的温度范围内进行无压烧结，控制晶粒长大的速率能获得细晶粒陶瓷。烧结体中亚稳四方相氧化锆 t→m 相变的临界晶粒尺寸取决于稳定剂的含量（含 2%Y_2O_3 时约为 0.2 μm，含3%Y_2O_3 时约为 1.0 μm）和周围机械约束的程度。Y-TZP 陶瓷的特点是可以在相对低的烧结温度下烧结（1 400℃）。阴影区表示商用部分稳定相氧化锆（PSZ）和四方相氧化锆多晶体（TZP）的组分区域和烧结温度（1 550℃）获得致密的烧结体，并且不需要热处理。这样，Y-TZP 陶瓷的生产可以利用陶瓷厂家现有的通用烧结炉。

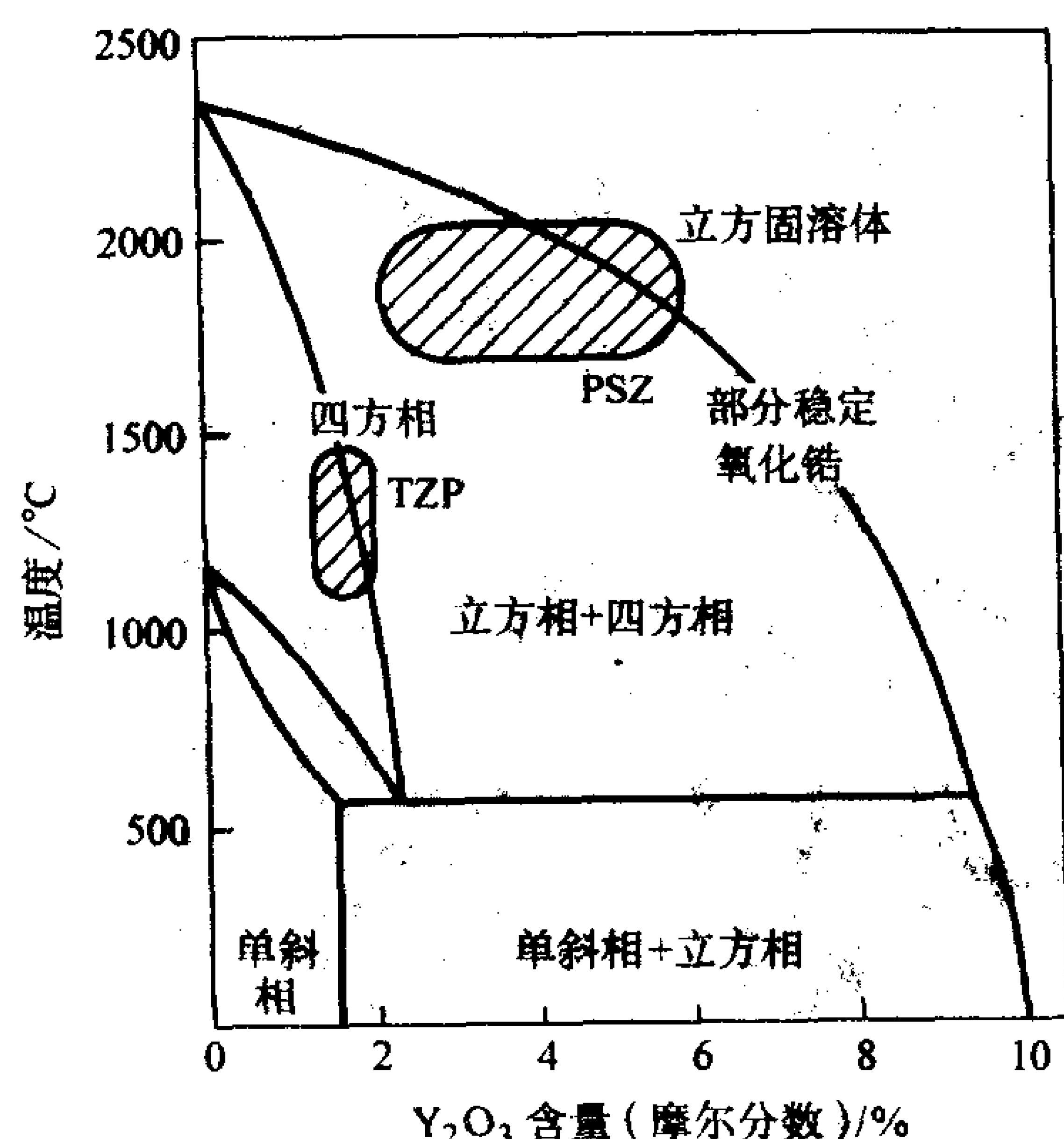


图 2.3-22 富氧化锆端的 ZrO_2-Y_2O_3 相图（Scott，1975）

关于氧化锆陶瓷的固相烧结理论，施剑林针对 Coble 烧结模型中忽略界面能作用的局限，提出了一种考虑颗粒界面张力和表面张力相互作用下的固相烧结模型。基于球形气孔模型，建立了烧结中后期的显微结构模型，并推导出作用于气孔的烧结应力与颗粒尺寸，气孔与颗粒尺寸比、二面角等参数。重新考虑了烧结中后期物质扩散的途径，阐明了致密化与晶粒粗化的关系。通过对 Y-TZP 和 Y-PSZ 两种超细粉体成形素坯烧结实验的归纳和总结，新的致密化理论可以比传统烧结方程更广泛地反映和阐述烧结现象和致密化过程。

在国家 973 项目的支持下，通过添加铝硅酸盐烧结助剂，在较低的温度下形成液相，通过颗粒的重排、溶解、再沉淀，可以在相对较低的温度下（1 300～1 400℃）获得致密的高性能氧化锆增韧陶瓷。这是近年来关于氧化锆增韧陶瓷烧结研究的重要进展，其力学性能与固相烧结的不相上下。

2）热压烧结 研究了 Y_2O_3 含量和热压工艺对四方相 ZrO_2 多晶陶瓷力学性能的影响，含 2.8%Y_2O_3 的热压 Y-TZP 的断裂韧度 K_{IC} 和抗弯强度分别为 15.3 MPa·$m^{1/2}$ 和 1 570 MPa。观察到微裂纹尖端及其周围的相变过程研究表明并非所有从四方相到单斜相的相变对增韧和增强具有相同的作用。

3）高温等静压烧结 采用该工艺可以制备出抗弯强度高达 1 863～1 961 MPa 的 Y-TZP 陶瓷。

2.2.4 Y-TZP 陶瓷的显微结构和相组成

大部分商业 TZP 材料含 2%～3%Y_2O_3，主要由等轴状四方相细晶粒构成，典型的晶粒尺寸为 0.2～2 μm（见图 2.3-23a）。除此之外，许多材料含有少量立方相，其晶粒尺寸通常比四方相粗。虽然高度稳定的材料中更常见的是立方相，但在含 3%Y_2O_3 的材料中立方相也是普遍存在的。特别是采用组分不均匀的粉末时，即使稳定剂含量较低也会出现立方相，图 2.3-23d 中的较大晶粒即是立方相。相图中氧化锆端的不精确性，特别是 t 和 t+c 相分界位置的不确定性使得精确地预测立方相的含量是很困难的。

加入铝硅酸盐烧结助剂，采用液相烧结制备 Y-TZP 的晶粒尺寸与固相烧结相比较可以降低到 100 nm 左右（见图 2.3-23b），且玻璃相聚集在三叉晶界（见图 2.3-23c），两晶粒之间没有玻璃相（见图 2.3-23e）。由不同成形方法制备的烧结体的断口 SEM 图可以看出，凝胶－浇注成形（见图 2.3-23f）比干压（见图 2.3-23g）和冷等静压成形（见图 2.3-23h）更能获得均匀的显微结构。

在 ZrO_2-Y_2O_3 系统中，立方相和四方相的共存区域能形成 PSZ 结构。在这一区域中，烧结必须在更高的温度（1 700℃）下进行，以确保足够的氧化钇溶解。在烧结温度缓慢冷却和随后退火的条件下，扩散反应能在立方相基体中生成四方相析出物，其形貌取决于退火温度和时间。在较快的冷却温度下将发生位移相变，生成另一种四方相，通常称为 t′相，该晶相的 c/a 值较正常的四方相小，而氧化钇含量与立方相相同。

2.2.5 Y-TZP 陶瓷的性能

对于 Y-TZP 陶瓷的性能，通常包括密度、硬度、线膨胀系数、弹性模量、断裂韧度、抗弯强度、热导率等。表 2.3-12 为固相烧结商用 Y-TZP 氧化锆增韧陶瓷的性能数据。对于高性能结构陶瓷，抗弯强度和断裂韧度受制备工艺的影响很大。

1）原料的影响 M.Ruhle 等在一系列的研究中发现，商用 Y-TZP 材料的显微结构和相组成有很大的差别。在晶粒内部和整块陶瓷中都存在明显的稳定剂分布不均匀，导致其断裂韧度值在 5.5～11 MPa·$m^{1/2}$ 之间波动。这是由于粉体中的 Y_2O_3 分布不均匀所造成的结果。

2）成形的影响 成形工艺对性能有影响是无疑的。但多年来对于干法成形研究的报道很少。对于湿法工艺成形，何夕云采用注浆成形获得的 Y-TZP 素坯及其烧结体的显微结构都比等静压成形的好。

3）烧结工艺的影响 不同制备工艺制备的 Y-TZP 陶瓷的力学性能见表 2.3-13。

4）氧化钇含量和晶粒大小的影响 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2，烧结温度为 1 400～1 600℃，烧结体的晶粒尺寸在 300～500 nm 之间。当 Y_2O_3 含量小于 1%，烧结体冷却至室温后，几乎全转变为单斜相；当 Y_2O_3 含量在 1%～2%之间，烧结体冷却至室温后，部分四方相转变为单斜相；当 Y_2O_3 含量在 2%～4%之间，烧结体全部由四方相组成。如图 2.3-24 所示的抗弯强度和断裂韧度与 Y_2O_3 含量的关系从侧面证明了相变临界尺寸的存在。所以，增加 Y_2O_3 含量可以逐步提高室温相变临界尺寸 d。当烧结体的晶粒尺寸大于 d 时，t-ZrO_2 固溶体在冷却过程中将自动相变为单斜相，失去相变增强增韧的效果，力学性能较差。但是当烧结体的晶粒尺寸小于 d 时，亚稳四方相过于稳定，在外界应力的作用下，马氏体相变量反而减少，性能降低（见图 2.3-25）。此外，液相烧结获得晶粒尺寸在 100～200 nm 左右的烧结体，制备的 2%Y_2O_3-TZP 陶瓷的韧度大于 3%Y_2O_3-TZP 陶瓷的韧度，这是由于液相烧结 3Y-TZP 获得的晶粒尺寸过小，可相变的四方相减少所致。

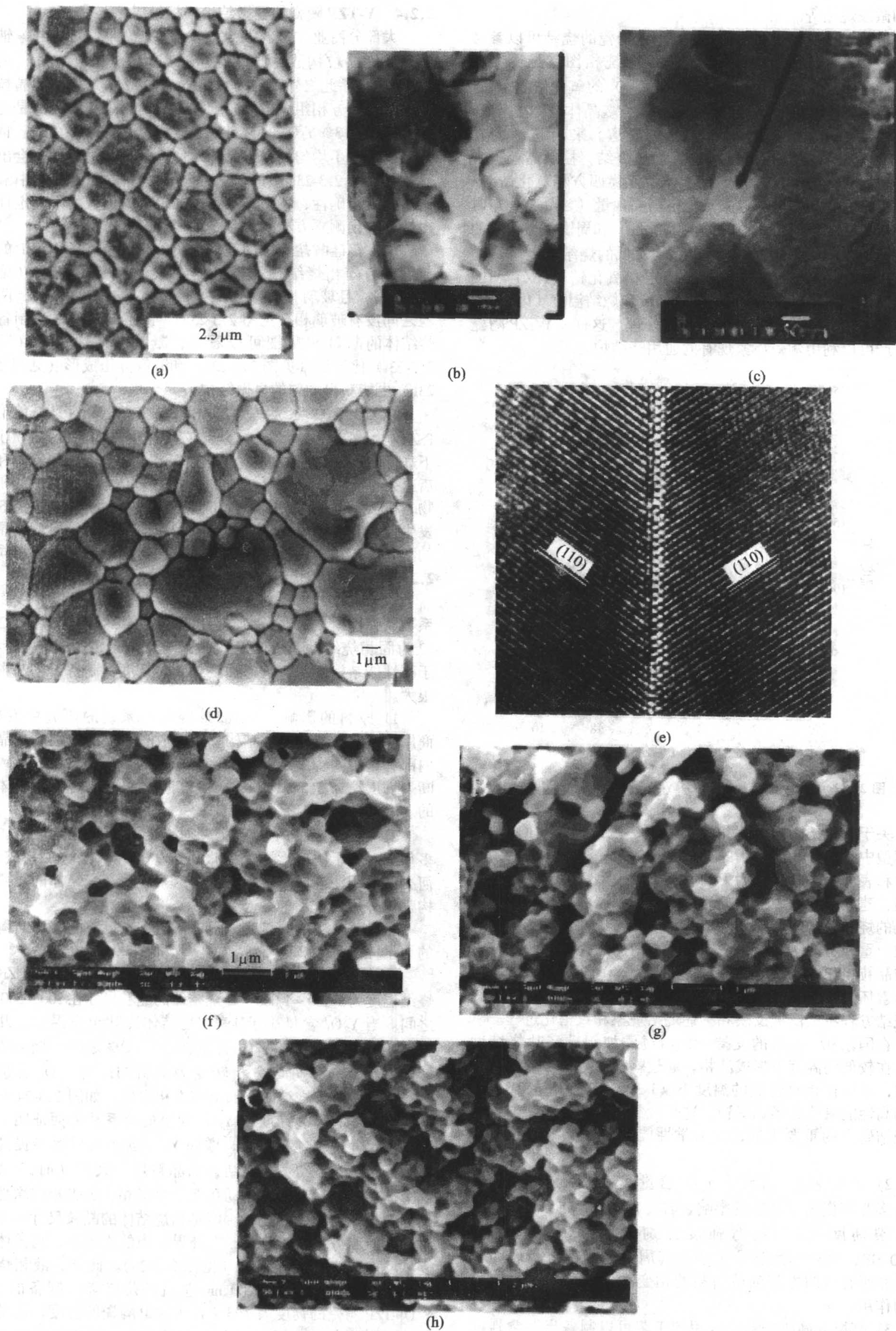


图 2.3-23 Y-TZP 的显微结构照片

表 2.3-12　商用 Y-TZP 氧化锆增韧陶瓷的性能数据

项目	数据
体积密度/$g \cdot cm^{-3}$	6.05
硬度（HV_{30}）	1 350
弯曲强度/MPa	800～1 000
弹性模量/GPa	205
泊松比	0.3
断裂韧度/$MPa \cdot m^{1/2}$	9.5
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	10
室温热导率/$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	2～2.3

5）表面加工的影响　氧化锆的相转变可以在材料的表面产生。由于相变产生的体积膨胀，这样的材料表面处于压应力状态。在这种状态下，如果材料的断裂源是位于压应力带中的裂纹，则表面压应力机制就会起到增强材料的作用。表面相转变是由 Garvie 等首先发现的，他们注意到通过表面加工可以增加表面的单斜相含量，进一步观察还发现通过抛光磨表面的相变层后导致强度下降约 20%。Green 等研究了表面加工对相变增韧材料强度的影响。例如，在 Al_2O_3-ZrO_2 复合材料中，材料表面加工后，退火处理可导致强度大幅下降，这是由于退火消除了表面的压应力。T.K.Gupta 研究了磨轮砂粒尺寸对相变增韧氧化锆陶瓷强度的影响，发现强度与砂粒的直径有关，细砂粒有利于强度的提高，这是由于压应力带深度的增加所导致；对于非常粗的砂粒，由于在表面形成微裂纹而使强度下降。表面压应力除了可以起到增强作用，还可以改善相变增韧材料的其他性能，如改善接触损害抵抗力。

表 2.3-13　不同制备工艺制备的 Y-TZP 陶瓷的力学性能比较

力学性能	无压固相烧结		热等静压	热压烧结	无压液相烧结		
	等静压成形	浇注成形			MAS①	CAS②	LAS③
抗弯强度/MPa	917	1 013	1 863～1 961	1 570	923	950	631～840
断裂韧度/$MPa \cdot m^{1/2}$	6.4	6.1	—	15.3	7.01	6.2	8.4～8.7

① 烧结助剂为镁铝硅酸盐。
② 烧结助剂为钙铝硅酸盐。
③ 烧结助剂为铝硅酸盐。

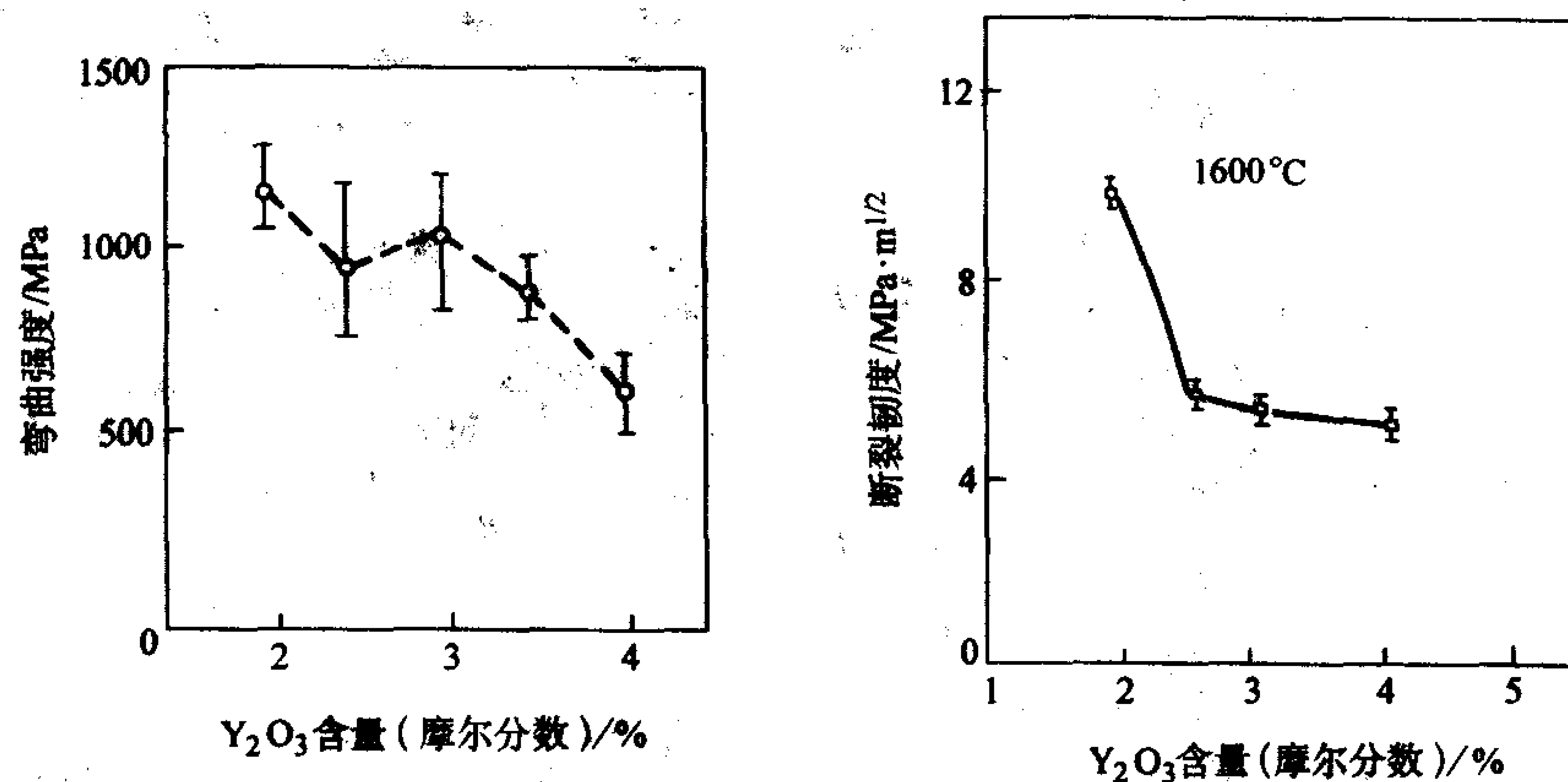


图 2.3-24　氧化钇含量对抗弯强度和断裂韧度的影响

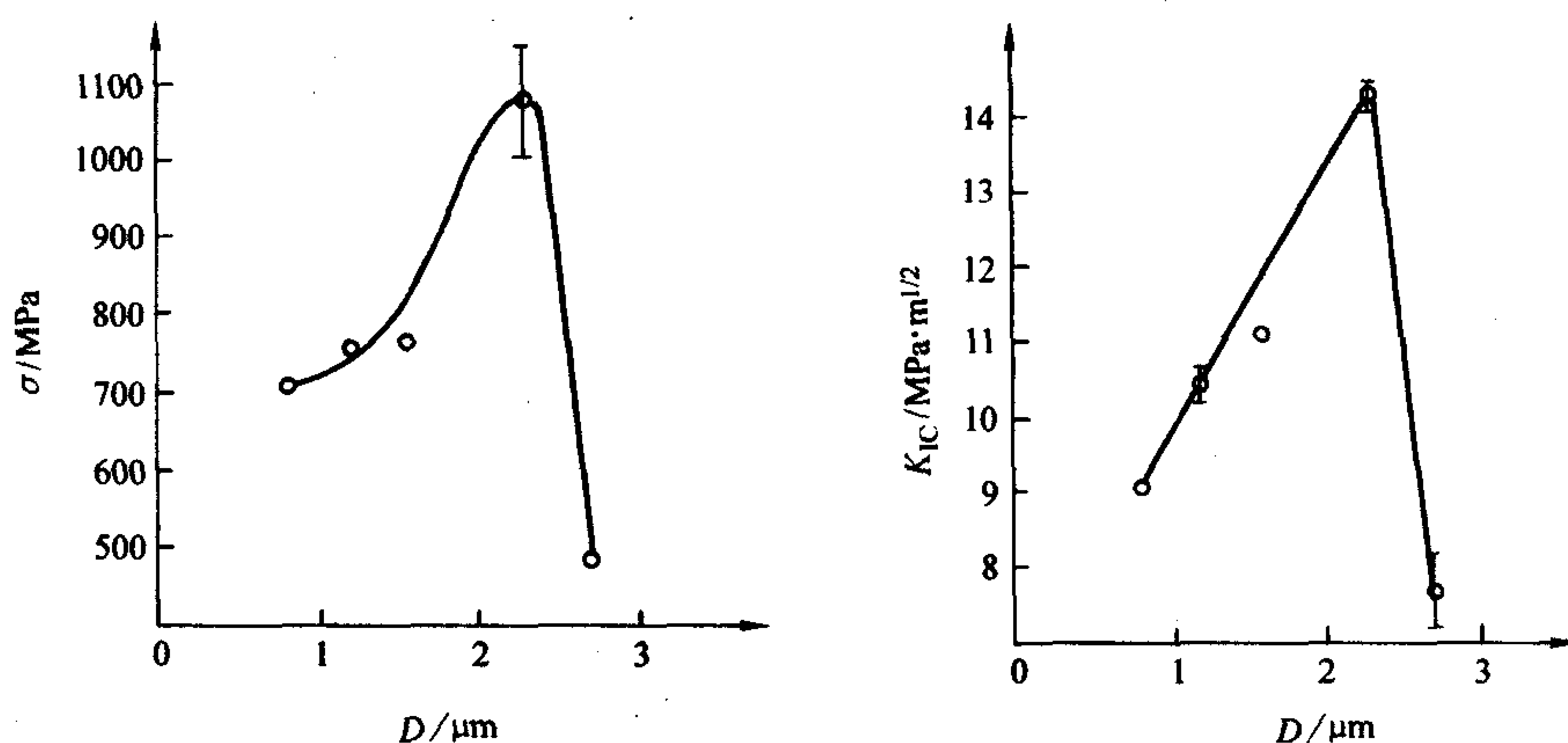


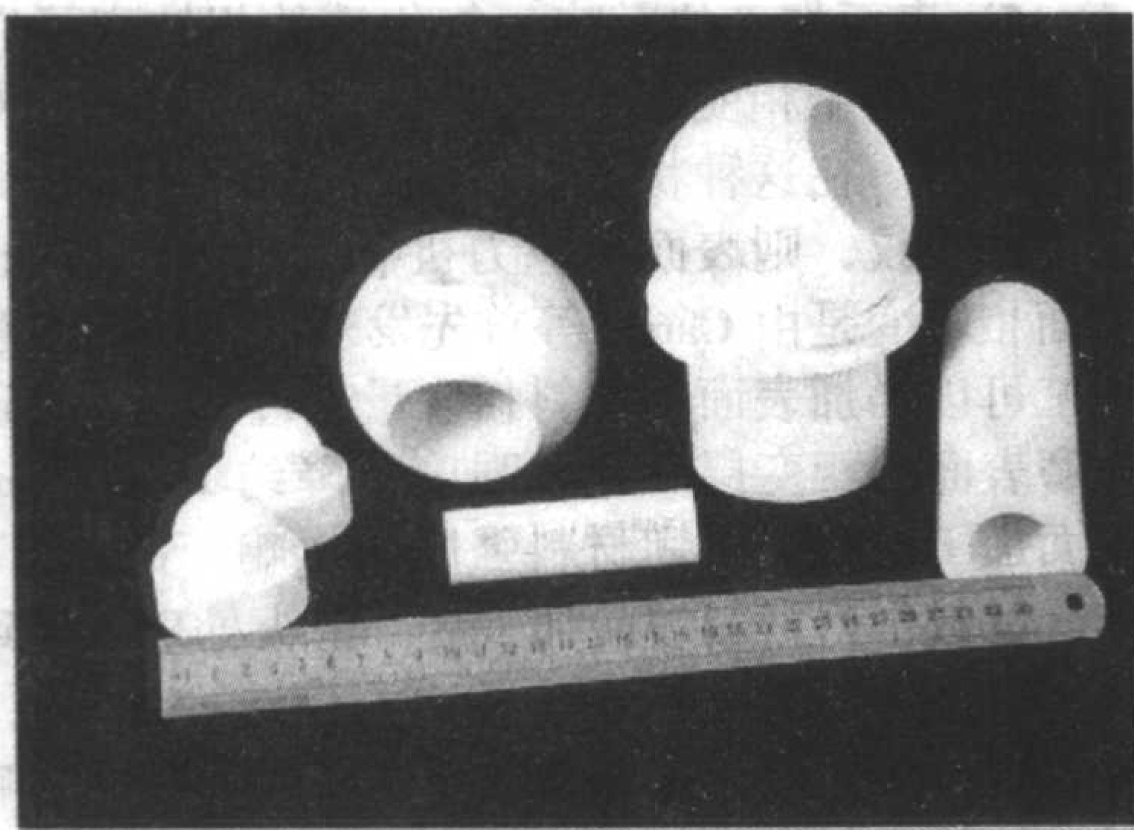
图 2.3-25　晶粒尺寸对抗弯强度和断裂韧度的影响

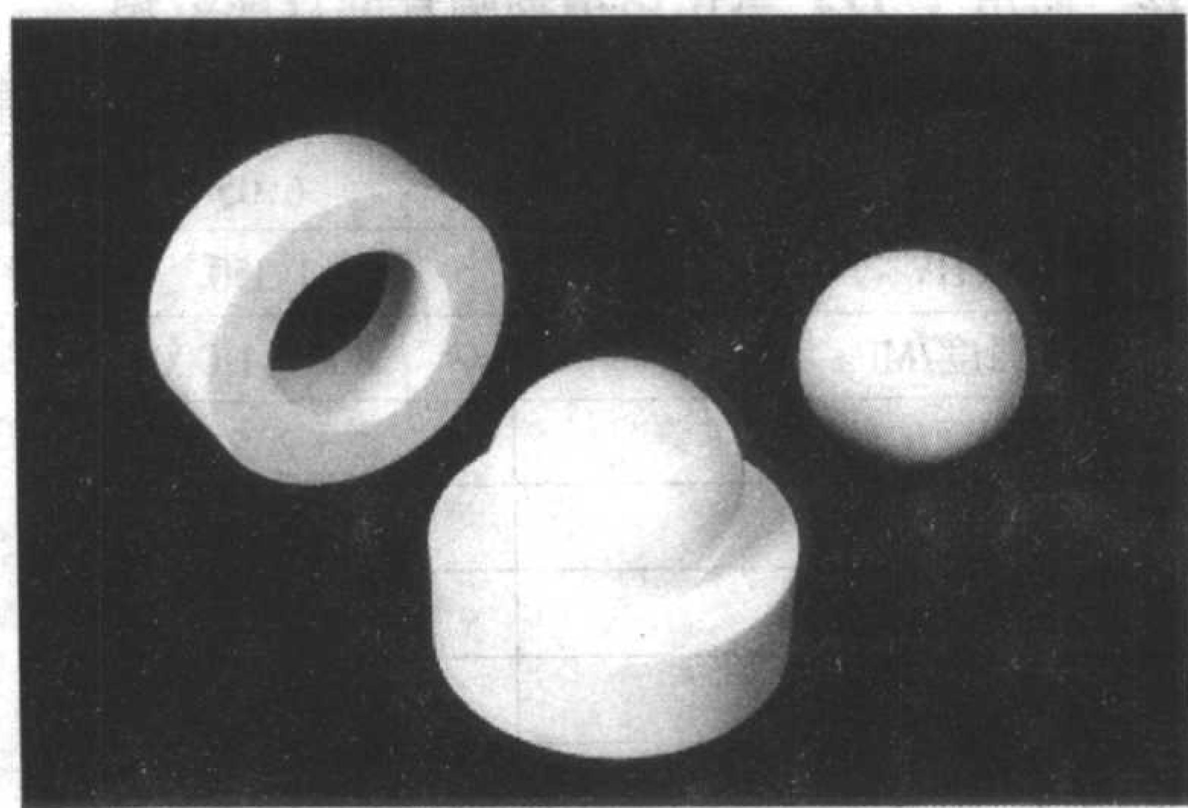
6）温度和水蒸气的影响　Y-TZP 陶瓷在常温下具有优异的综合性能，但在 150～250℃的水蒸气气氛中，其性能衰减，因此，Y-TZP 主要在常温下使用。引入适量的 CeO_2、Al_2O_3 和降低烧结体的晶粒尺寸等可以在一定程度上缓解性能衰减。

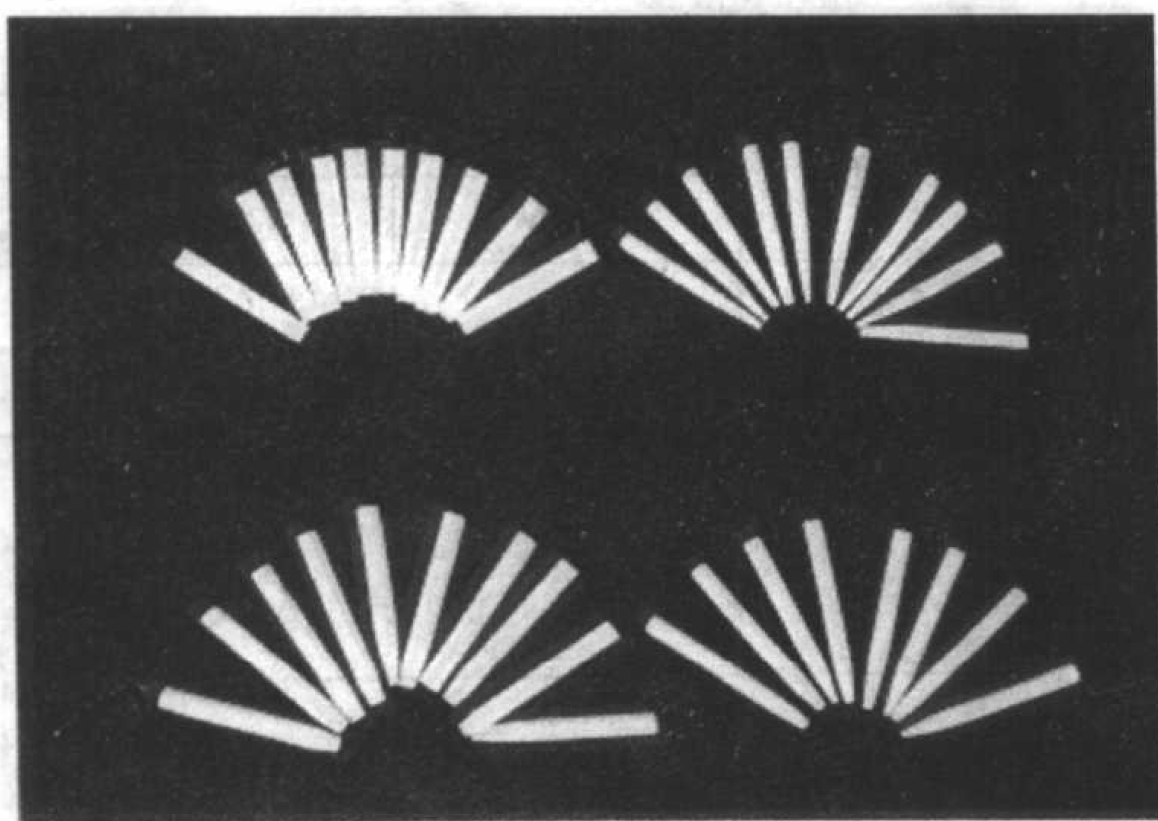
2.2.6　Y-TZP 陶瓷的用途

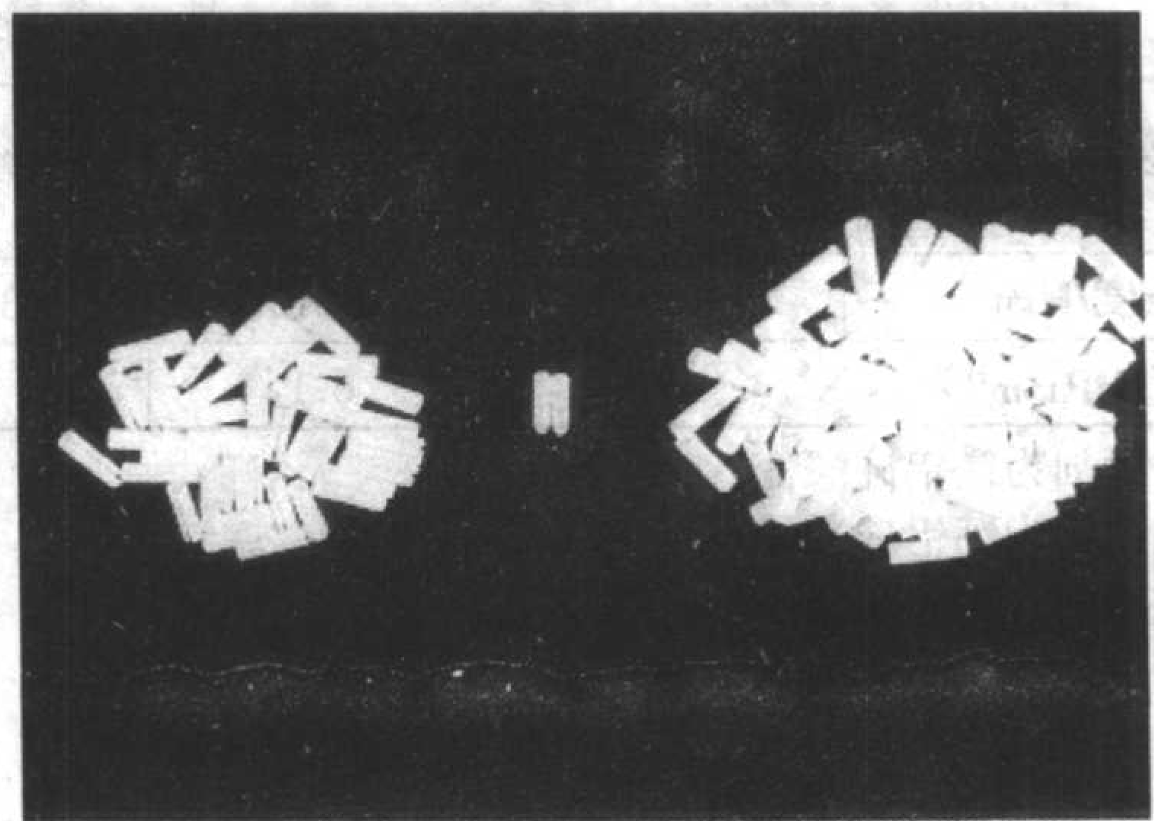
Y-TZP 陶瓷具有高强度和断裂韧度、高硬度和弹性模量、线膨胀系数与金属相近、良好的耐磨性能、无磁性、常温下电绝缘、低热导率和耐酸碱介质的腐蚀能力等特性。针对这些特性，当前 Y-TZP 陶瓷主要应用于以下领域（见图 2.3-26）。

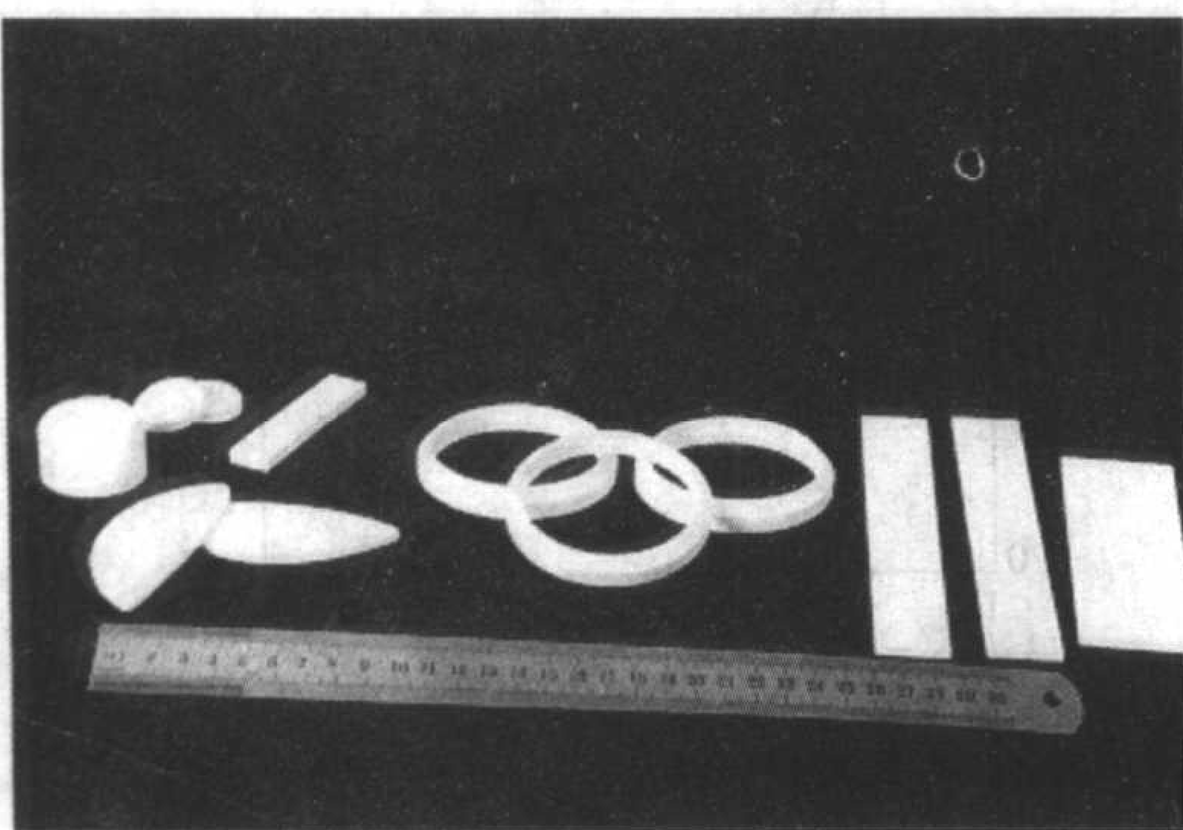
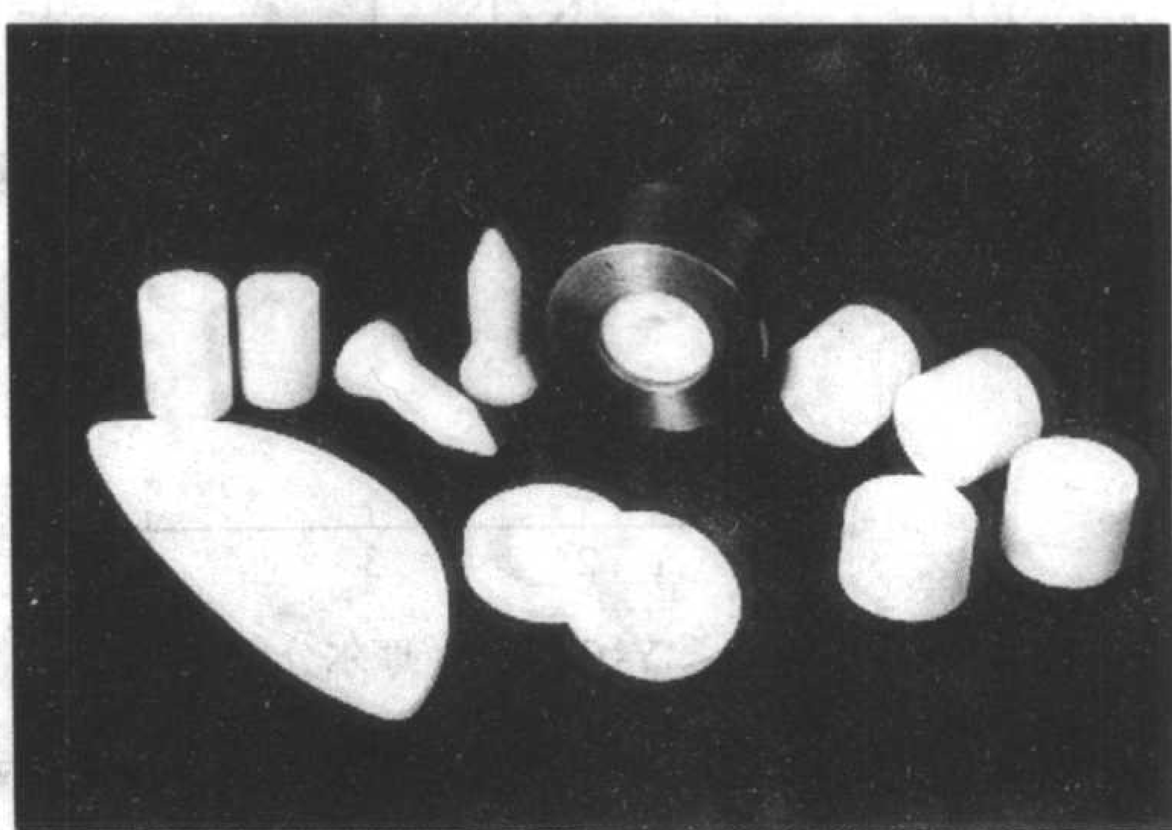
1）石油开采业　氧化锆的耐磨蚀、耐腐蚀、高硬度和高强度以及较高的密度等特性，适用于制造油田抽油泵中球阀的球和阀座，不仅使用寿命长，还可以提高效率 1%～2%。

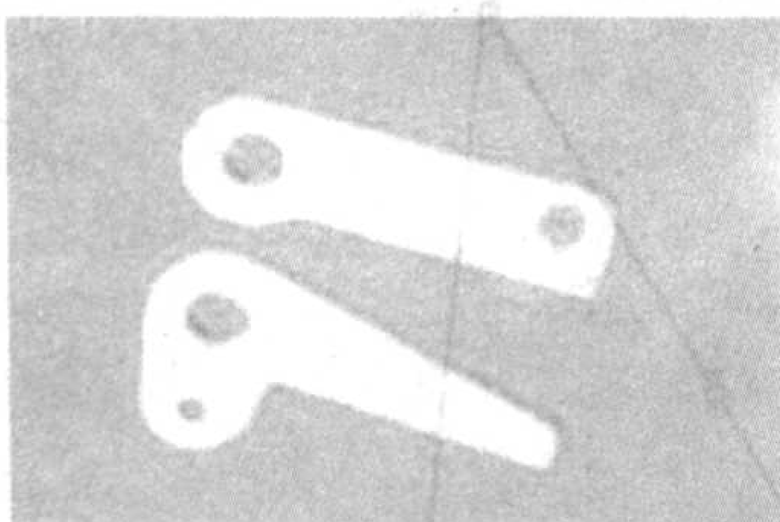

(a) 球阀

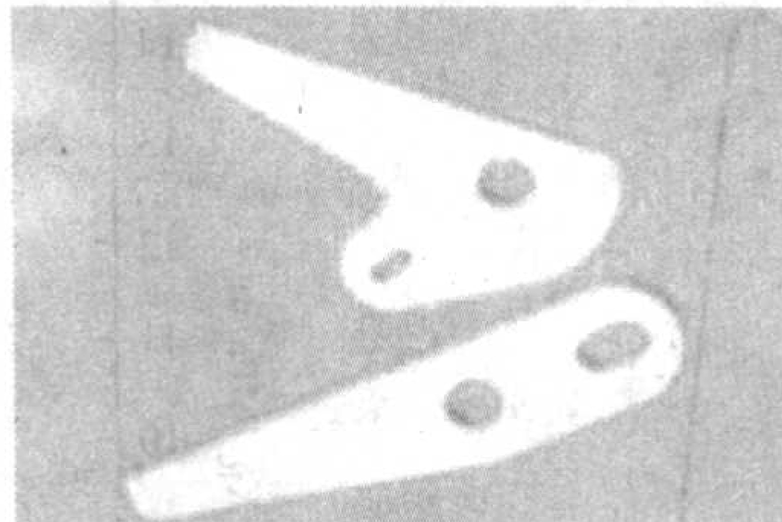

(b) 柱塞

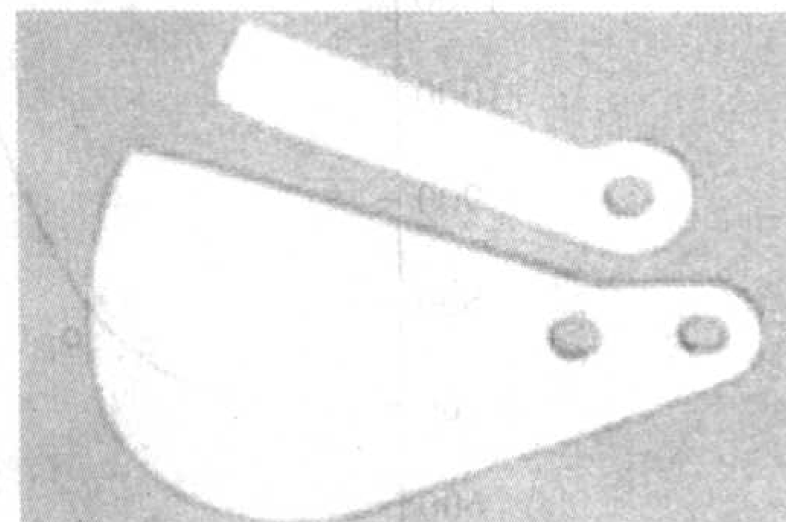

(c) 螺丝刀

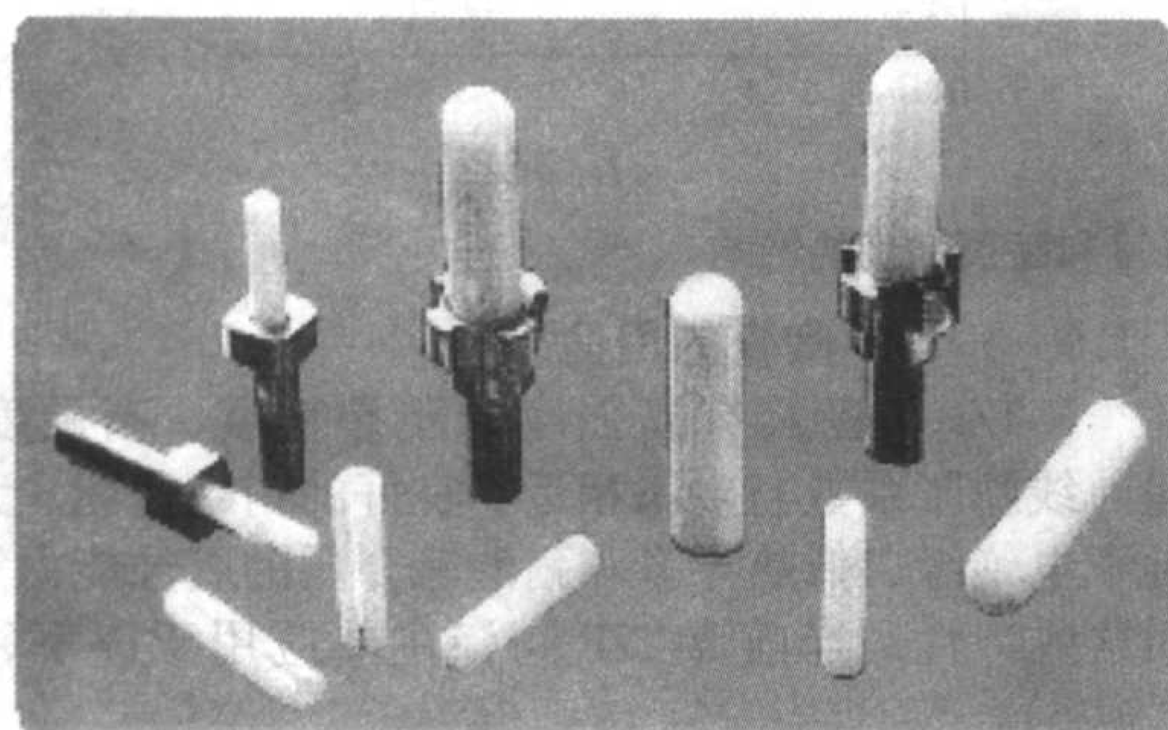

(d) 光纤套管



(e) 各类氧化锆陶瓷产品


(f) 打结刀


(g) 梭式刀


(h) 风门刀


(i) 光纤插芯

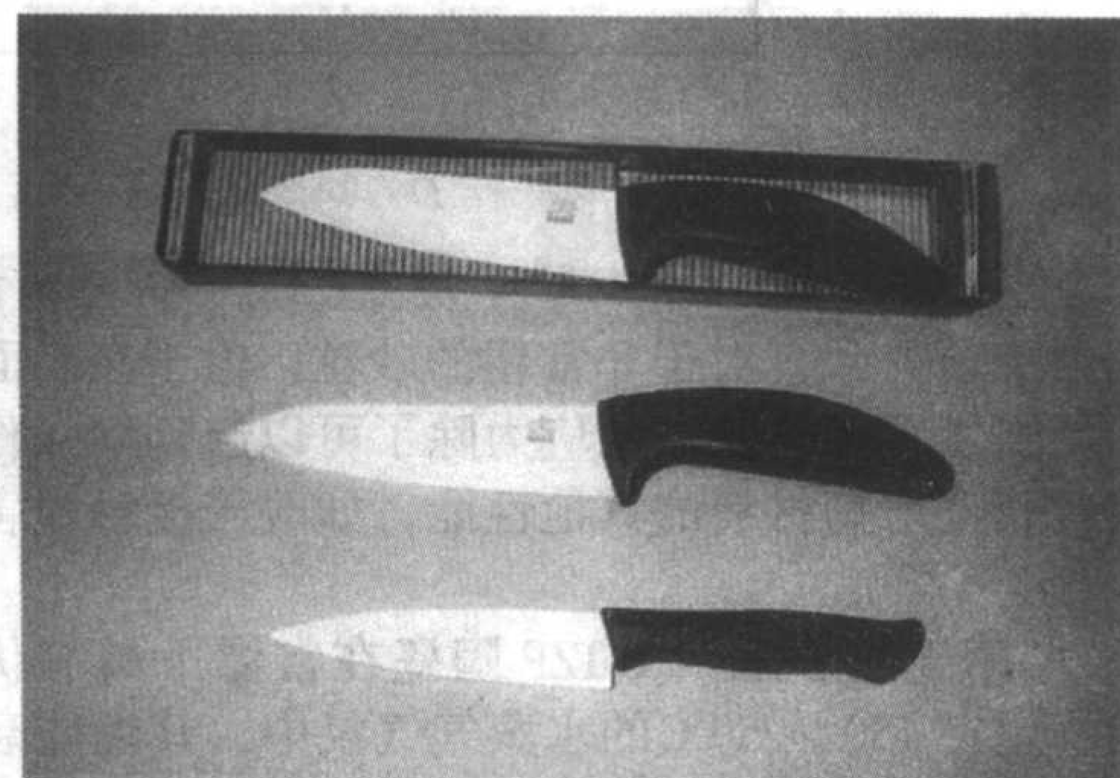

(j) 餐刀

图 2.3-26　由氧化锆陶瓷制备的部分工业和日常生活用产品

2）电子及通信设备制造业　由于 Y-TZP 陶瓷具有强度和断裂韧度高、晶粒细和精密加工性能好等综合性能，已被大量用于光纤连接器的插芯和套管，市场很大。

3）化学纤维制造业　氧化锆陶瓷的表面加工光洁，同时本身具有自润滑作用，较氧化铝陶瓷的拉线轮具有更高的精度，更耐磨，使用寿命亦可提高数倍。氧化锆陶瓷剪刀主要用于纺织行业，如村田自动络筒机中的打结刀、梭式刀、风门刀等；用于化纤行业切聚酯切片的固定刀、耐磨耐腐蚀的导轮和拉线轮等，还可应用于电线、电缆、电子等部门的线材生产。

4）理发用具制造业　为理发推剪、羊毛推剪之用。与传统的合金推剪刀片相比，重量轻、刃利耐磨、操作轻便、使用寿命长和便于清洁。陶瓷推剪刀片的使用，大大提升了推剪的质量和品牌档次。

5）量具业　采用氧化锆增韧陶瓷材料制造量块、各类长度计量标准件及测量测头，具有传统合金等材料所无法比拟的优点。在恶劣的工作情况下，耐磨、耐腐蚀性能极好，线膨胀系数比金属小，热导率低。在使用过程中，较高温度下接触不易使其膨胀，保证测量精度，且日常保养方便。

6）氧化锆餐刀刀具　高强度，高韧度，高硬度，耐磨。耐各种酸碱腐蚀，不污染，易清洁，不与食物发生反应。

7）电气电子行业　利用氧化锆增韧陶瓷的高强度、高韧度和无磁性，已大量用作无磁调试工具（螺丝刀和剪刀等）。

8）钟表行业　利用氧化锆陶瓷硬度高、耐磨等特性生产的陶瓷手表，不会划伤，永不褪色，称为永不磨损手表。

9）其他　烟草加工业的洛卡机用导轮等，冶炼业的导轮和导辊等，金属制品业的挤压模，陶瓷轴承、阀门制造业的球阀、轴承球、球磨机球和砂模机球。

2.3　氧化铈稳定的四方氧化锆多晶陶瓷

自 T.K.Gupta 首次报道了氧化铈稳定的四方氧化锆陶瓷（Ce-TZP）材料以来，该材料已经成为氧化锆增韧陶瓷的重要分支。其制备工艺和增韧机理与 Y-TZP 基本相同。本文重点介绍粉体制备和性能。

图 2.3-27 为 E.Tani 等人测得的 ZrO_2-CeO_2 相图，它表明 ZrO_2-CeO_2 系统有一范围很宽的四方相区，其溶解极限达 18%（摩尔分数）。其共析温度为 1 060℃，并且晶粒全部为四方相结构，所以相组成的要求没有 γ-TZP 的要求严格。K.Tskuma 和 Shimada 的研究表明，多晶相变增韧的贡献可以

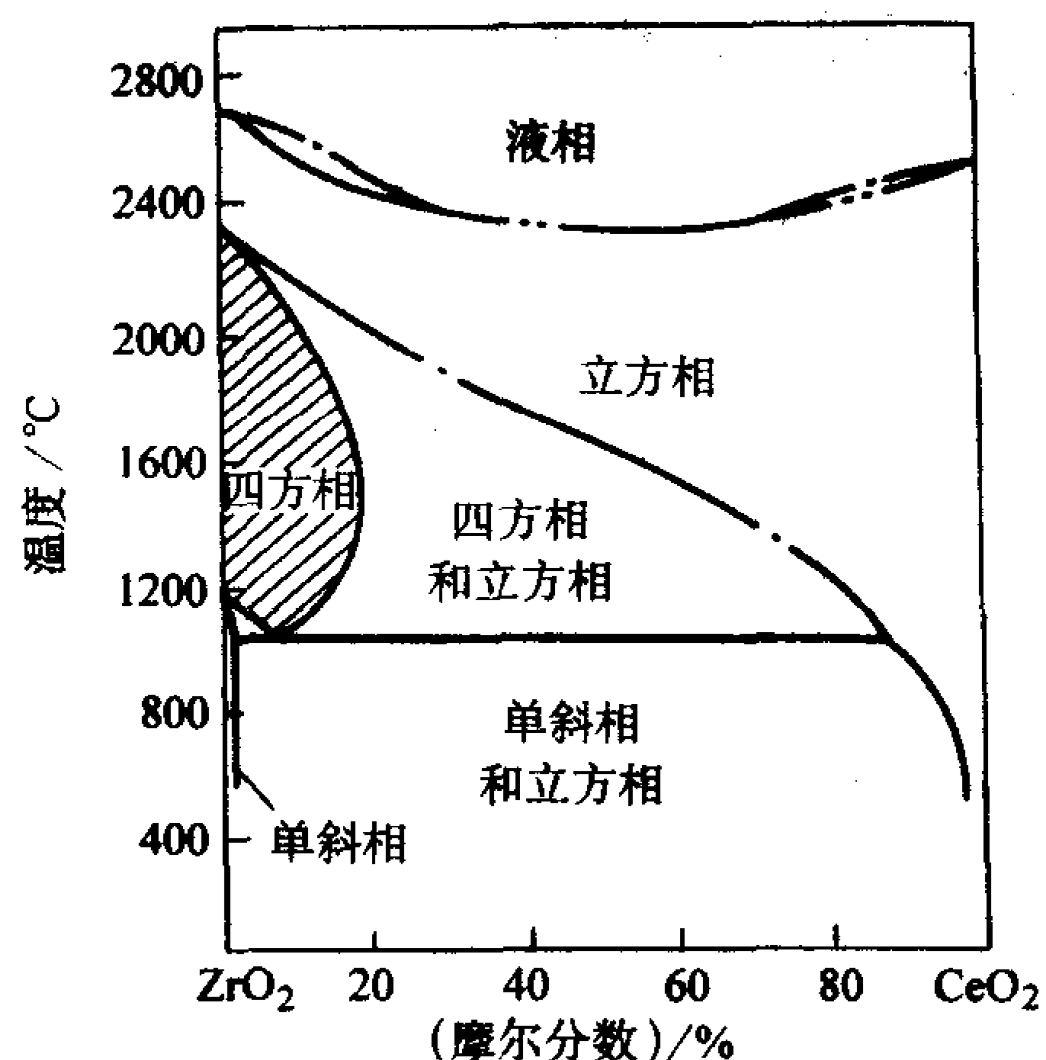


图 2.3-27　ZrO_2-CeO_2 相图

通过增大晶粒尺寸和 CeO_2 含量而优化，随着 CeO_2 含量的减少以及晶粒尺寸的增大，t-m 相变量增大，同时，材料的断裂韧度 K_{IC} 也增加（见图 2.3-28）。因为 CeO_2 对陶瓷相变有阻碍作用，从而使 Ce-TZP 具有增韧效果。在更低含量时，会出现铁素性机制，也有助于提高材料的韧度。成分为四方相的陶瓷在断裂测试时，其相变量与 CeO_2 含量以及晶粒大小相关。

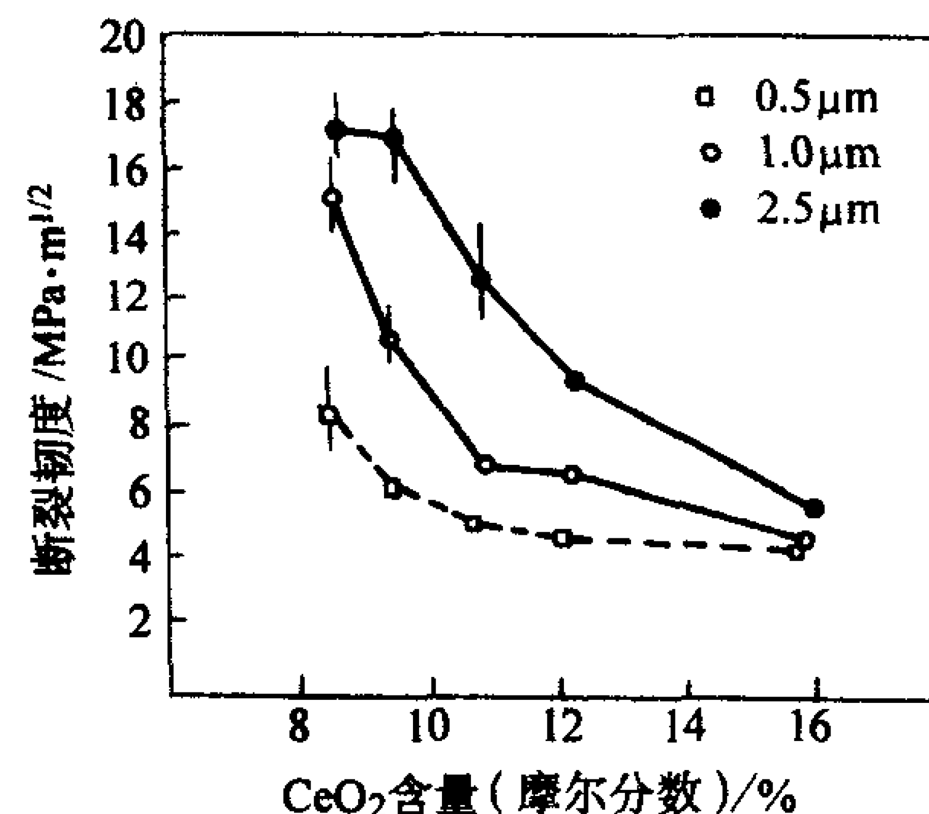


图 2.3-28　Ce-TZP 的断裂韧度与 CeO_2 含量和晶粒尺寸的关系

2.3.1　Ce-TZP 陶瓷的制备工艺

（1）粉体的制备工艺

制备 Ce-TZP 陶瓷粉体最简单的办法是将 ZrO_2 和 CeO_2 粉体按照一定比例混合，再通过固相反应烧结过程得到 Ce-TZP 陶瓷。该方法成本低，工艺简单，但是得到的粉体是两种粉体的机械混合物，必须通过烧结时的固相反应才能得到 Ce-TZP 陶瓷。所以，采用该方法制备的陶瓷粉体需要较高的烧结温度和较长的烧结时间。

现代陶瓷粉体通常采用化学方法制备，共沉淀法是其中很重要的一种，广泛用于制备 Ce-TZP 粉体。S.K.Tadokoro 等报道用 n-丁醇共沸的方法除去沉淀中的水分，得到的粉体比表面积大于 120 m^2/g。粉体经过等静压成形后，在 1 200℃ 的烧结温度下烧结可以得到相对密度为 95% 的 Ce-TZP 陶瓷，其晶粒尺寸小于 300 nm。郝仕油等采用硝酸铈、硝酸锆溶液为原料，用氨水作沉淀剂，以反加料方式在室温下沉淀，所得沉淀经干燥和煅烧可以得到粒度均匀、悬浮性良好的超细 Ce-ZrO_2 粉末。蒋晓原等采用共沉淀法，合成了高比表面积的 Ce-ZrO_2 复合氧化物。实验结果表明表面活性剂的添加量，溶液的 pH 值及陈化时间等对比表面积的增加影响较大。当表面活性剂的添加量为 70%，pH 值为 9.5，陈化时间为 120 h，650℃煅烧 2 h 后，样品的比表面积达到 279.69 m^2/g；经 700℃煅烧，比表面积为 230.69 m^2/g；800℃焙烧后，比表面积为 120.55 m^2/g；经 900℃煅烧，仍有 53.53 m^2/g。陈大明等用共沉淀－凝胶法制备出平均粒径为 10 nm 的 ZrO_2 基纳米粉，随煅烧温度升高，粉体粒径长大。掺杂 Ce 可降低 ZrO_2 颗粒长大的倾向。制备的 2%Ce-ZrO_2 粉在室温下 t 相与 m 相平衡共存的临界颗粒尺寸为 21.0 nm。罗孟飞等采用硝酸盐直接分解法、共沉淀法、苹果酸溶胶－凝胶法和柠檬酸溶胶－凝胶法制备了 Ce-ZrO_2 复合氧化物粉体，结果表明，采用柠檬酸或苹果酸溶胶－凝胶法制得的固溶体为立方结构的 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$。而采用直接分解法和共沉淀法制得的样品由立方 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 和四方 $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ 固溶体组成。通过纯氧化锆溶胶和铈的硝酸盐溶液混合煅烧，也可制备 Ce-TZP 粉体，通过盐溶液的喷雾干燥和煅烧，可以获得近似球形的微米级别的团聚体。

近年来，采用包裹或包覆（coating process）制备 TZP 粉体的方法得到研究者较大的关注，该方法是在单斜相的氧化

锆颗粒表面裹上稳定剂。Z.X.Yuan 等报道了采用液相包覆工艺制备 Ce-TZP 陶瓷的粉体，获得了较共沉淀工艺制备 Ce-TZP 陶瓷更为优越的力学性能。方平安、顾辉等对由液相包覆工艺制备的 Ce-TZP 陶瓷的微结构进行了研究，发现液相包覆工艺制备的 Ce-TZP 陶瓷的晶粒尺寸分布宽化，一部分晶粒尺寸较大，但 CeO_2 含量低，易发生马氏体相变，是断裂韧度改善的主要原因。朱月香等采用不同方法制备了几种 CeO_2-ZrO_2 二元氧化物体系。以 500℃煅烧过的氧化锆为载体，浸渍 Ce（NO_3）$_3$溶液制得的 CeO_2/ZrO_2 体系中，氧化铈单层分散于氧化锆的表面，分散阈值约为 0.03 $gCeO_2/g\ ZrO_2$。以水合氧化锆为载体，浸渍 Ce（NO_3）$_3$ 溶液制得 CeO-ZrO_2 固溶体，但用此法制备的固溶体样品与用共沉淀法制备的样品不同。共沉淀法得到的是均一固溶体，浸渍法得到的是富锆固溶体和富铈固溶体的混合物；而且浸渍法制备的样品表面 Ce/Zr 原子比高，热稳定性好。陶瓷体中单斜相大晶粒与四方相之间的残余应力是增加可相变四方相数量，提高断裂韧度的另一机制。单斜相的内核包裹四方相的外壳，增强核－壳结构中外壳的相转变能力，使得材料的断裂韧度提高。采用稳定剂包裹在 ZrO_2 基体表面制备的 Y-TZP 陶瓷有较好的改善力学性能的效果，其原因归结于稳定剂在 ZrO_2 基体表面形成的核－壳结构。然而，最近的研究结果表明并未发现这种核－壳结构的存在。

除此以外，制备 Ce-TZP 陶瓷粉还可采用水热法等。研究显示，在酸性介质中，产物团聚程度轻，颗粒较均匀；在碱性介质中，颗粒极细，但团聚程度重；提高水热处理温度和延长处理时间均使产物粒度增大，比表面积降低。吴南春、施尔畏等采用水热法制得了纳米 Ce-ZrO_2 粉体，其颗粒粒度为 3～7 nm，而且为单一分散。将一定浓度的 $Ce(SO_4)_2$、$Zr(SO_4)_2$ 混合溶液倒入 NaOH 溶液中，得到氢氧化铈、氢氧化锆混合沉淀物。将前驱物放入高压釜，用 NaOH 溶液和 HCl 溶液调节 pH 值分别为 12 和 2.7。在 200℃保温 18 h后，将产物于 110℃下烘干 7 h。结果表明，水热媒介 pH 值增大，ZrO_2 颗粒也增大；pH值减小至酸性时，ZrO_2 颗粒中出现部分 m 相，且颗粒易团聚。

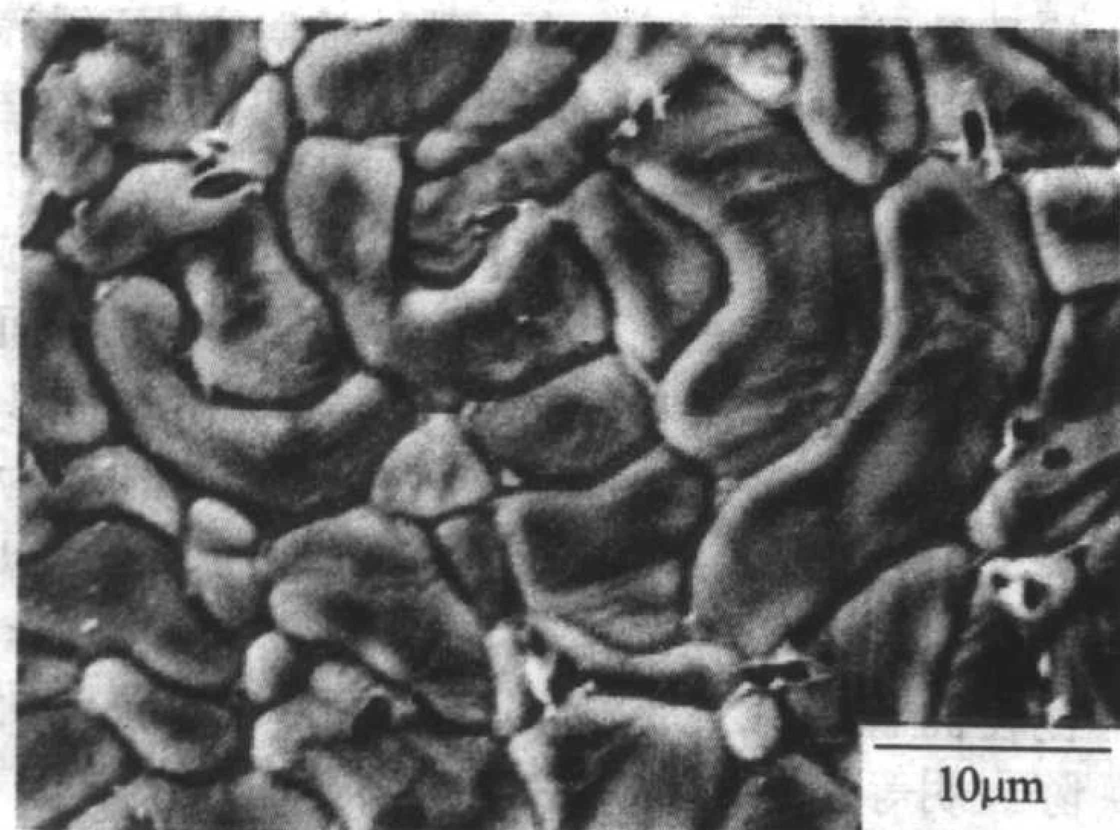
（2）Ce-TZP 陶瓷的成形

除一般的 Y-TZP 相似的干压和冷等静压成形外，浇注成形和热等静压成形可以制备高性能的 Ce-TZP 陶瓷。

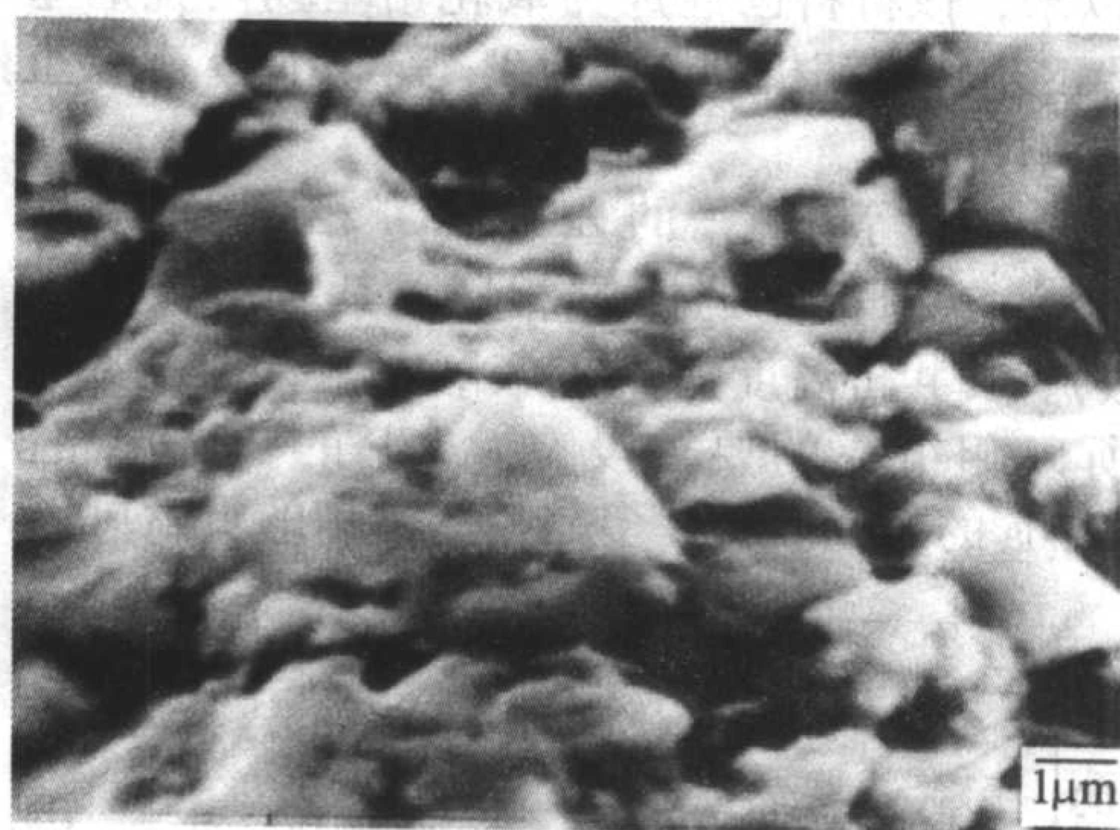
（3）Ce-TZP 陶瓷的烧结

Ce-TZP 在烧结时对还原气氛非常敏感。烧结时即使有大量的氧气供应，在大样品的中心仍然会改变颜色。由于含氧量减少，由外向里颜色从黄到褐色，最终到黑色。由于发生缺氧后 Ce 离子半径从 0.101 nm 增大至 0.111 nm，与 Zr^{4+} 的离子半径存在约 40%的失配，将导致高的弹性晶格应变，Ce^{3+} 偏析在晶界，最终导致 ZrO_2 四方相的失稳和伴随的材料开裂。K.H.Heussner 和 N.Claussen 的研究表明，在还原气氛下烧结 Ce-TZP 陶瓷是不可能的，因为在冷却时四方相将完全失稳而转变成单斜相。但是将 Ce-TZP 在氮气气氛中退火，却能导致材料强度的明显改善。他们将强度的改善归结为表面 CeO_2 还原成 Ce_2O_3 而形成的表面应力层。最近 C.Zhao 等发现 12%（摩尔分数）Ce-TZP 在含 5% N_2 的 Ar 气氛下，在 1 450℃只要 20 min 就可以得到完全致密的陶瓷。在该气氛下得到的 Ce-TZP 陶瓷同时含有四方相和单斜相，而在空气中烧结得到的陶瓷全部为四方相。该工艺得到的 TZP 的断裂韧度将近 3 倍于空气中烧结的样品，达到 16 MPa·$m^{1/2}$。其可能的机理是惰性气氛下 Ce^{4+} 还原成 Ce^{3+} 造成 t-ZrO_2 中 CeO_2 含量减少，导致马氏体转变温度升高。许涛利用热压烧结和放电等离子体烧结技术，在还原气氛下制备了 8%Ce-ZrO_2 陶瓷。结果表明 CeO_2 全部转化为 Ce_2O_3，样品颜色变化。热压烧结的样品含有单斜相和立方相固溶体；SPS（放电等离子体）烧结的样品含有单斜相、立方相固溶体和 Ce^{3+} 稳定的四方相。

Jong-Kook Lee 等将 12%（摩尔分数，下同）Ce-TZP 冷等静压坯体，通过浸渍在 $Ce(NO_3)_3$ 溶液中引入 CeO_2，烧成后得到无规晶粒 Ce-TZP 陶瓷，断裂行为表现为穿晶断裂，如图 2.3-29 所示。而未经浸渍的 12% Ce-TZP 含有规则晶粒，表现为沿晶断裂。



(a)



(b)

图 2.3-29 经 $Ce(NO_3)_3$ 溶液浸渍的 Ce-TZP 陶瓷的 SEM 照片（a）和无规穿晶断面（b）

2.3.2 Ce-TZP 陶瓷的结构与性能

Ce-TZP 陶瓷具有较高的断裂韧度以及达到 10^{-2} 量级的相变塑性，同时对水热老化具有很强的抵抗作用。所以研究集中在对 Ce-TZP 陶瓷的组成、显微结构进行控制，以便于充分利用四方相到单斜相的马氏体相变，获得优化的力学性能。

唐兴伦等测定了 Ce-TZP 陶瓷的 Roman 光谱，得出其 t-m 相变温度约为 153 K。相变表现出突发式特征，并且相变后体系中 t 相和 m 相的含量相对稳定。t-m 相变既体现了原子的移动情况，也带来了相变所需的原子静态位移。由于 Ce-TZP 陶瓷的力学性能主要取决于该相变，这对该陶瓷在室温以上的应用增加了设计难度。Andy Tiefenbach 等用膨胀仪和阻抗谱对平均粒径为 1.2～2.7 μm 的 9% Ce-TZP 相变进行了研究，发现随着粒径增大，m-t 转变温度升高，冷却后单斜相的含量增加。Sylvain Deville 报道了用原子力显微镜（AFM）观察 10%、12%、16% Ce-TZP 双扭曲样品表面的增韧相变。在裂纹扩展附近区域的应力集中造成相变。AFM 能够观测到裂纹附近自适应马氏体的形成。在 10% Ce-TZP 中的裂纹尖端甚至平行方向区域观测到扩展的自催化转变

区。随着 Ce 含量增加，转变区域减小，16% Ce-TZP 观测不到转变区。

S.C.Sharma 等研究了 CeO_2 的含量对在 1 400℃烧结的 Ce-TZP 力学性能的影响，发现 12% CeO_2-TZP 可以获得优化的抗弯强度（730 MPa）和断裂韧度（15 MPa·$m^{1/2}$）（见图 2.3-30）。掺杂 Y_2O_3、MnO 可以抑制 Ce-TZP 的晶粒长大，提高材料的力学性能；掺杂 CaO 增加四方相的稳定性，使抗弯强度超过 1 000 MPa；而掺杂 BaO 能促进相变的发生，有利于断裂韧度的提高。采用 MgO-Al_2O_3-SiO_2 烧结助剂，可以将 Ce-TZP 陶瓷的烧结温度降低到 1 300℃，而强度与高温固相烧结的 Ce-TZP 陶瓷相当［抗弯强度（528 ± 29）MPa，断裂韧度（11.54 ± 0.27）MPa·$m^{1/2}$］。

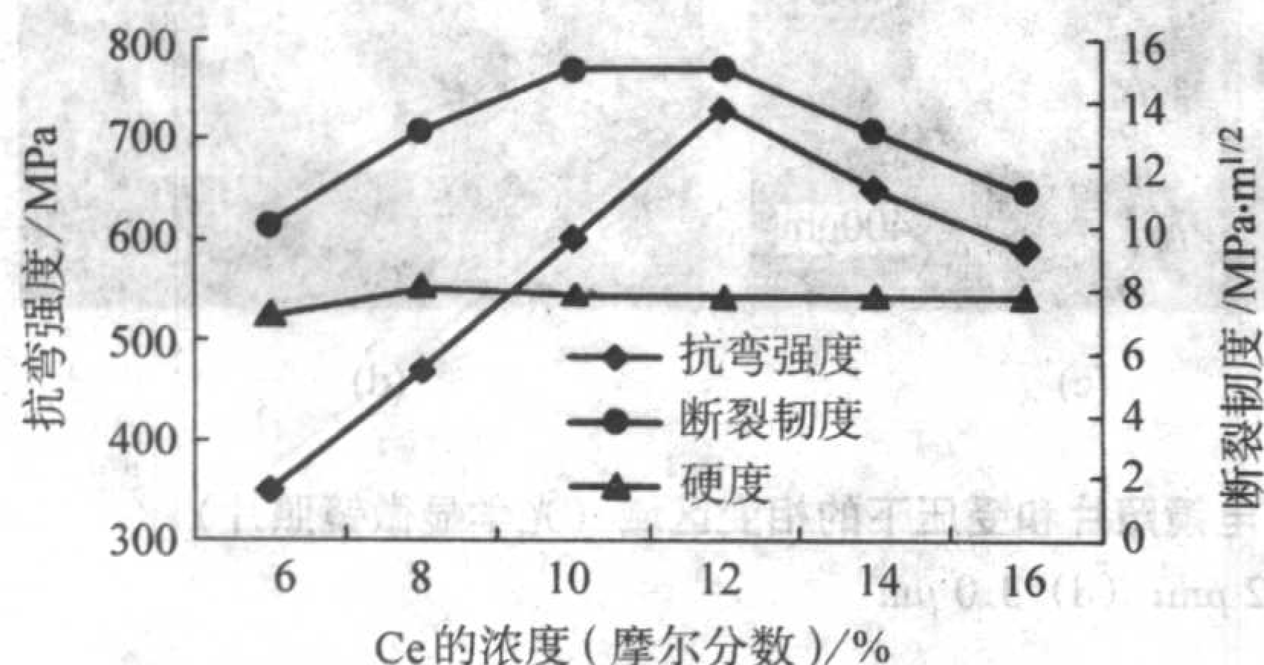


图 2.3-30 CeO_2 对抗弯强度和断裂韧度的影响

Hasegawa Hideo 和 Ozawa Masakuni 对 12% CeO_2-TZP 进行了研究，发现当表面层的 Ce^{4+} 全部还原成 Ce^{3+} 后，硬度提高至 12.8 GPa。在 600 ~ 1 000℃氢气气氛中优化还原工艺，抗弯强度可以提高 40%，达到 750 MPa。由于 CeO_2 在氧化还原气氛下存在变价，所以烧结气氛对 Ce-TZP 的性能影响很大。对于 12% Ce-TZP 陶瓷，在还原气氛下进行处理，表面层的 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+}，晶格膨胀 1%导致表面形成压应力层，应力不能诱导表面层的相变。在氩气氛下，O_2 的分压对 Ce-TZP 陶瓷的断裂韧度有强烈的影响，可以调控断裂韧度在 6.6 ~ 16.2 MPa·$m^{1/2}$之间变化。

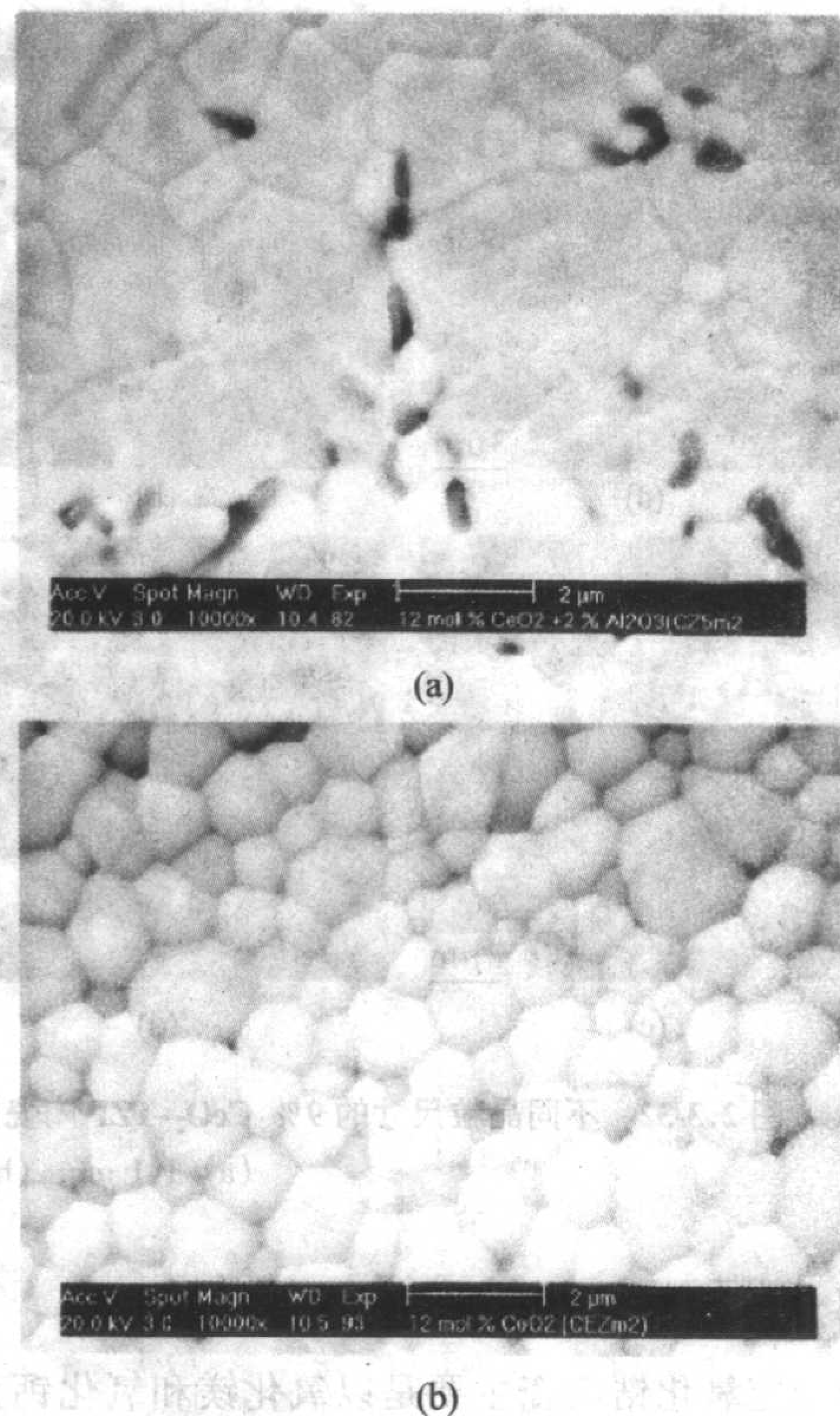
表 2.3-14 所列为氧化铈稳定的四方氧化锆多晶陶瓷体系的综合性能。

表 2.3-14 氧化铈稳定的四方氧化锆多晶陶瓷体系的综合性能

稳定剂含量（摩尔分数）/%	12 ~ 15	—	12	9/	—		
硬度/GPa	7 ~ 10	12.8		8.6/	—		
室温断裂韧度 /MPa·$m^{1/2}$	6 ~ 30		15	6.3/ 15.6	—	27.9	11.54
弹性模量/GPa	140 ~ 200	—		202/ 198	—	—	—
室温抗弯强度 /MPa	500 ~ 800	750	730	—	1 600	675	528

采用共沉淀方法制备的 Ce-TZP（12% CeO_2）粉体烧结的 Ce-TZP 陶瓷强度在 500 MPa 左右，共沉淀方法制备的粉体相比氧化铈包裹氧化锆粉体，颗粒尺寸和 CeO_2 的分布比较窄，烧结体的显微结构也比较均匀（见图 2.3-31），但是烧结的可相变量较少，断裂韧度较低。

另一种方式是添加 Y_2O_3 和 Al_2O_3 到 Ce-TZP 中，制备复合材料，从而可以提高 Ce-TZP 的性能。在 1 400℃高温热等静压的（4Y，4Ce）-TZP/25%（质量分数）Al_2O_3 复合材料的抗弯强度可以达到 1 600 MPa，并且在 180℃和 1 MPa 的水热条件下，也具有水热稳定性。在无压烧结的情况下，Ce-TZP/20%（质量分数）Al_2O_3 复合材料的抗弯强度可以提高到 675 MPa，断裂韧度高达 27.9 MPa·$m^{1/2}$。



(a)

(b)

图 2.3-31 由包裹粉体（a）和共沉淀粉体（b）制备的 Ce-TZP 的显微结构

通过对在 1 400℃烧结不同时间获得的 1.2 μm、1.6 μm、1.8 μm 和 2.7 μm 的 9%（摩尔分数）CeO_2 的热膨胀研究表明，它们的相变温度为 250 ~ 300℃。晶粒尺寸越大，单斜相向四方相的转变温度越高；反之亦然。这说明在相同稳定剂含量的情况下，大晶粒尺寸的 Ce-TZP 更容易发生马氏体相变。这从不同晶粒尺寸的 Ce-TZP 在应力诱导下四方相到单斜相的马氏体相变也得到了证明（见图 2.3-32）。继续增加稳定剂的含量和降低晶粒尺寸，四方相到单斜相的马氏体相变温度将降低到室温以下，这样应力诱导的四方相到单斜相的马氏体相变将失效，增韧机理应该是铁弹性的机制。然而，由于稳定剂的分布不均匀和烧结体中晶粒尺寸的分布不均匀，这种应力诱导的四方相到单斜相的马氏体相变仍然会发生。

2.3.3 Ce-TZP 陶瓷的应用

除 Y-TZP 中介绍的应用外，Ce-TZP 陶瓷具有优良的抗热 NaOH 溶液（150 ~ 300℃）腐蚀的性能。在 390℃、27 MPa 的超临界氧化反应条件下，Ce-TZP 能够抗 HCl 和 H_3PO_4 腐蚀，但不耐 H_2SO_4 腐蚀。在硫酸钠存在的条件下，经 1 000℃进行长时间的热处理（500 h），Ce-TZP 陶瓷的力学性能不变。提高氧化铈稳定剂用量到 16.5%，降低相变临界温度到低温，仍可以获得抗弯强度和断裂韧度分别为 600 MPa 和 12 MPa·$m^{1/2}$ 的 Ce-TZP 陶瓷，可以用作低温超导磁头的支撑材料。

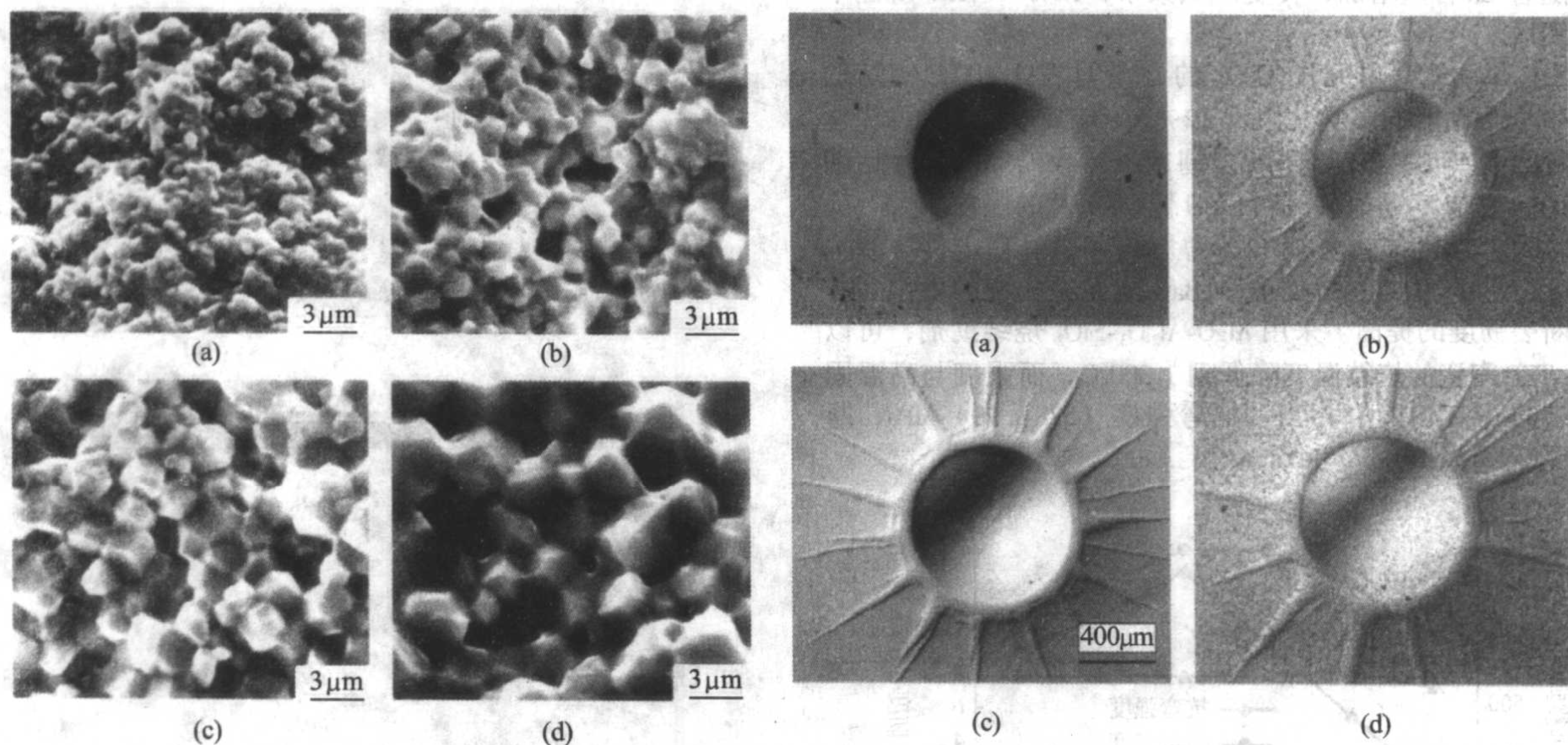


图 2.3-32 不同晶粒尺寸的 9% CeO_2-TZP 陶瓷的断裂表面的扫描电镜照片和受压下的相变区域（光学显微镜照片）
(a) 1.1 μm; (b) 1.6 μm; (c) 2.2 μm; (d) 3.0 μm

2.4 部分稳定氧化锆陶瓷

部分稳定氧化锆陶瓷主要是以氧化镁和氧化钙为稳定剂，氧化钙稳定的氧化锆多作为高级耐火材料使用，而氧化镁稳定的氧化锆多作为工程陶瓷。采用高纯 MgO 或 $MgCO_3$ 同 ZrO_2 的固相反应和 X 射线衍射等技术，获得的 ZrO_2-MgO 系统相图如图 2.3-33 所示。但是，关于相图的一些争论依然存在，主要集中在高温立方相和四方相边界精确定位、立方相低固溶点的精确位置、有无存在四方相低固溶点、四方相中 MgO 的固溶极限、单斜相中有无 MgO 固溶及其固溶极限等。这些争论可以从图 2.3-33 和表 2.3-15 中得到充分说明。对于四方相中 MgO 的固溶极限，一些研究人员认为在 6%～8%（摩尔分数）左右，也有人认为在 1%左右或者为零，也有人认为没有四方相低固溶点。这种不一致的原因是多方面的：氧化镁在高温时的挥发；XRD 对于低含量氧化镁检测限的局限性；固相反应中氧化镁固溶进入 ZrO_2 晶格的动力学限制；特别是在氧化镁含量较低的条件下，机械球磨混合导致的成分分布不均匀。这些争论主要归因于对氧化镁的存在形式认识不清楚，这对于 MgO-ZrO_2 陶瓷的开发不利。在立方相中，低固溶点温度比较一致，在 1 400℃附近，

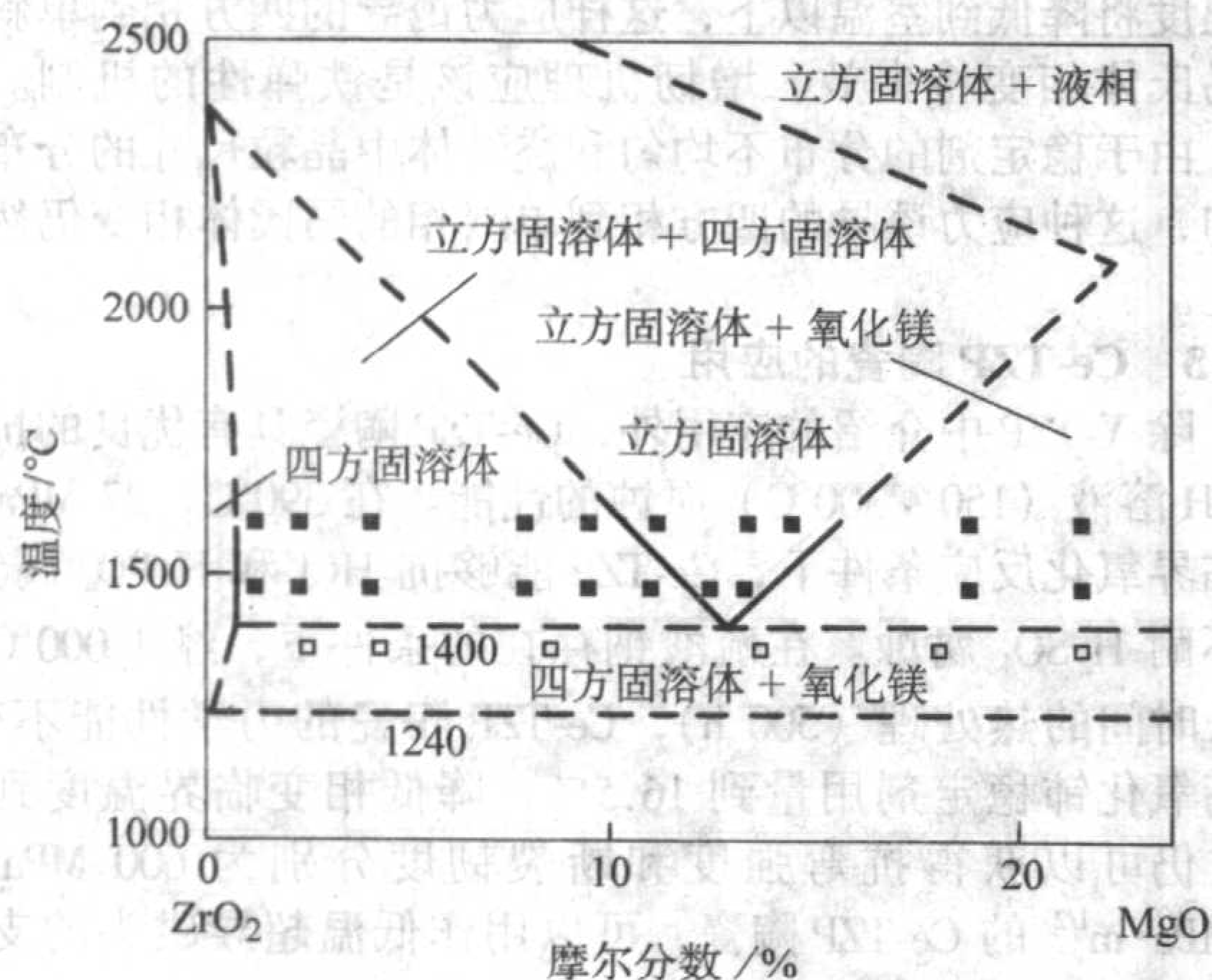


图 2.3-33 ZrO_2-MgO 系统的相图（A.C.F.Grain，1967）

但是 MgO 的固溶度（摩尔分数）却很不一致，在 28%～11%之间变动。

表 2.3-15 在共析点温度时四方相和立方相中 MgO 的含量

MgO 含量（摩尔分数）/%	温度/℃
	四方相共析点
6～8	1 120～1 140
8	900（冷却）
—	—
—	(1 240)
1.6 ± 0.2	1 120（加热）
1	1 070
1	1 070（加热）
<1	1 185 ± 45
1	1 200
	立方相共析点
22	1 400
28.8	1 320
25.0	1 400
13.0	1 400
11	1 400
14.8 ± 0.5	1 420 ± 10
13.2 ± 0.7	1 406 ± 7
22	1 400
12.55	1 406

2.4.1 MgO 稳定 ZrO_2 的多型体及其相互关系

立方相：根据 MgO 稳定剂含量的不同，MgO 可以在

1 400℃ 以上与 ZrO_2 固溶并形成立方相 ZrO_2 固溶体，在一定的冷却速度下可以保留至室温，成为全稳定氧化锆（FSZ）陶瓷。为了保持电价的平衡，在固溶体中阳离子填隙和阴离子空位都可能发生。由于形成氧离子空位所需的能量低于形成阳离子填隙的能量，所以，氧离子空位被认为是常温下稳定立方相和四方相的主要因素。

立方相 $MgO-ZrO_2$ 的结构基本上是萤石型结构，空间群为 $Fm\bar{3}m$。立方晶胞参数与 MgO 含量的关系见下式，但这些数据存在不一致的现象。

$$a = 5.137 - 0.430x \ (10^{-1}\ nm)$$
$$a = 5.136 - 0.400x \ (10^{-1}\ nm)$$
$$a = 5.122 - 0.314x \ (10^{-1}\ nm)$$

式中，a 为立方晶胞参数；x 为固溶体中 MgO 的摩尔分数。

四方相：在 8% ~ 10% MgO 的商用 Mg-PSZ 中，亚稳四方相 $MgO-ZrO_2$ 可以通过以下方法获得：8% ~ 10% $MgO-ZrO_2$ 在立方单相区烧结（1 700 ~ 1 800℃）（见图 2.3-33），随后以大于 500℃/min 的冷却速度快速通过立方相和四方相两相区至低于约 800℃。该冷却过程导致在立方相晶粒内形成晶粒尺寸约 50 nm 的四方相晶核析出物。通过在共析温度（1 400℃）以上进行长时间热处理，四方相晶核长大到成为具有最优晶粒尺寸的凸透镜形状（长轴方向约为 150 ~ 200 nm，长径比约为 5），并能稳定至室温，从而获得抗弯强度和断裂韧度最佳的 Mg-PSZ（氧化镁部分稳定氧化锆陶瓷）。

低于共析温度（1 400℃）的热处理将导致 c-ZrO_2（立方相氧化锆）分解为 t-ZrO_2（四方相氧化锆）和 MgO。t-ZrO_2 ss 在晶粒边界非均相成核，随炉冷将导致 t-ZrO_2 ss 向 m-ZrO_2（单斜相氧化锆）的相变。高于共析温度（1 400℃）的热处理将很难控制四方相晶粒的长大过程，并且经常造成材料热处理过度。然而，亚共析热处理对于已经含有接近最优晶粒尺寸四方相析出物的 Mg-PSZ 十分有利。亚共析热处理最好在约 1 100℃时进行，由此获得的抗弯强度可与共析热处理的相当，但是断裂韧度显著高于前者，具有更明显的 R-曲线（阻力曲线）行为和更佳的抗热震性。

E. H. Kisi 和 C. J. Howard 给出了四方相 $MgO-ZrO_2$ 晶胞参数随 MgO 含量的变化情况。

$$a = 5.081\ 8 \times 10^{-1}\ nm;\quad b = 5.187\ 2 - 0.824\ 6x \ (10^{-1} nm)$$

式中，x 为 MgO 的摩尔分数（0 ~ 6% MgO）。

在相变遵循相律（如在两相区，化学成分不改变）和残余应力影响甚微的条件下，t-ZrO_2 的 c/a 可以用下式表示：

$$\text{MgO 含量} = \frac{c/a - 1.020\ 7}{-0.001\ 619}$$

在 1 100℃低温热处理也是研究 t-o（四方相和斜方相）相变工作的一部分，由于该相变也发生在 1 100℃原位热处理过程中，可以外推出四方相 $MgO-ZrO_2$ 的热膨胀数据（见图 2.3-34）。由于中子波长的不确定性，这些数据有些小的偏差，但是线膨胀系数不受这种效应的影响。在 600 K 以上，a 轴和 c 轴的热膨胀可以用下式很好地拟合：

$$a = 5.074\ 9\ [1 + 1.01 \times 10^{-5}\ (T - 293)]$$
$$c = 5.176\ 3\ [1 + 1.43 \times 10^{-5}\ (T - 293)]$$

这种 t-ZrO_2 在高温时的热膨胀不具有各向同性，即 c 轴的热膨胀对温度的依赖性强，这可能是与周围约束四方相晶粒的基质施加的应力有关。

单斜相：在 1 000℃热处理，Mg-PSZ 中将出现单斜相 $MgO-ZrO_2$，其晶胞参数为 $a = 5.144 \times 10^{-1}$ nm，$b = 5.133 \times 10^{-1}$ nm，$c = 5.347 \times 10^{-1}$ nm，$\beta = 98.88°$。在机械应力作用下，冷却至极低温度或者热处理过度，Mg-PSZ 中都将产生大量的单斜相 $MgO-ZrO_2$。单斜相 $MgO-ZrO_2$ 的 a 轴和 b 轴与单斜轴 $Y_2O_3-ZrO_2$ 的相当，β 稍小（见表 2.3-16）。立方相 $MgO-ZrO_2$ 与部分稳定 $MgO-ZrO_2$ 和单斜相 ZrO_2 的热膨胀曲线（见图 2.3-34），可以揭示部分稳定 $MgO-ZrO_2$ 陶瓷的抗热震性。

表 2.3-16　Mg-PSZ 体系中单斜相晶体的结构参数

项目	纯氧化锆（室温）	Mg-PSZ 在 1 400℃ 热处理
$a/10^{-1}$ nm	5.150 7	5.141 9
$b/10^{-1}$ nm	5.202 8	5.140 6
$c/10^{-1}$ nm	5.315 6	5.348 3
β	99.19	98.87
Zr		
x	0.275 4	0.283 7
y	0.039 5	0.039 4
z	0.208 3	0.212 1
O_1		
x	0.070 0	0.080 6
y	0.331 7	0.318 9
z	0.347 7	0.354 8
O_2		
x	0.441 6	0.445 2
y	0.756 9	0.760 9
z	0.479 2	0.476 8

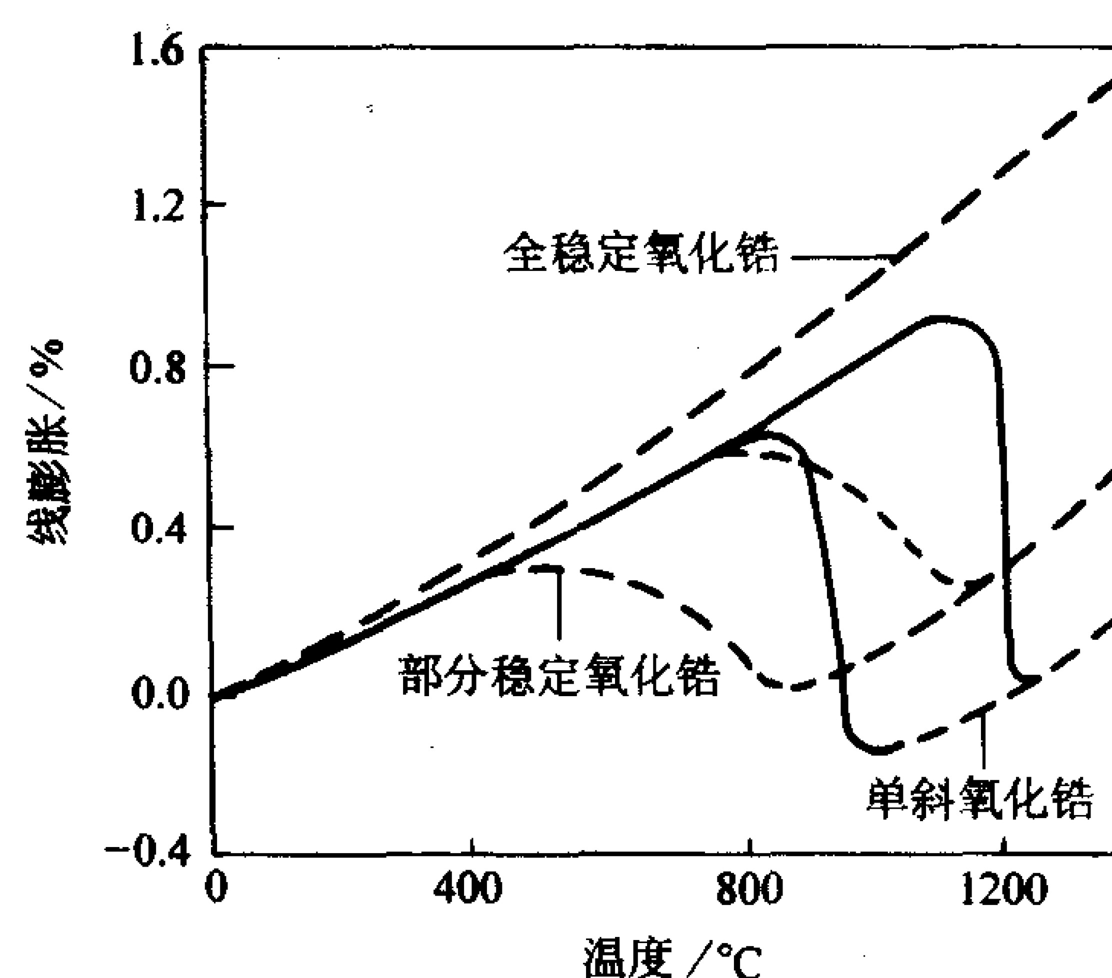


图 2.3-34　纯氧化锆、ZrO_2-MgO 部分稳定氧化锆和全稳定氧化锆的线膨胀

斜方相：在纯氧化锆中，很难形成斜方相。但是，在 Mg-PSZ 和其他体系中，通过 TEM 技术，观察到具有斜方相单位晶胞的少数小晶粒。当 Mg-PSZ 冷却至超低温，通过 X 射线衍射和 Raman 光谱可以观测到大量的斜方相 $MgO-ZrO_2$。E. H. Kisi 等和 C. J. Howard 等通过中子衍射和 Rietveld 分析技术研究了斜方相的晶体结构和相变（t-o-t）。Mg-PSZ 的蠕变样品中和 1 100℃长时间热处理的样品中也观测到斜方相 $MgO-ZrO_2$。

δ 相（$Mg_2Zr_5O_{12}$）：它是 Mg-PSZ 体系的过渡相，在 Mg-PSZ 的相变增韧中扮演着重要角色。表 2.3-17 为 δ 相的结构

数据，它通过中子衍射数据提炼而来。沿着δ相的3次螺旋轴，没有氧离子存在，只有锆离子存在，锆离子呈现6次配位、其他所有的锆离子都是7次配位。以前认为1 100℃热处理的Mg-PSZ是由c、t和m组成，但是，S.C.Farmer，H.J.Kossell和R.H.J.Hannink通过TEM技术报道了Mg-PSZ中存在δ相（$Mg_2Zr_5O_{12}$），并根据电子衍射图建立了它的结构模型。E.H.Kisi等认为1 100℃热处理的Mg-PSZ中的δ相（$Mg_2Zr_5O_{12}$）占30%（质量分数），其结构是由立方相MgO-ZrO_2轻微畸变而来。R.H.J.Hannink等的研究表明，δ相的含量与Mg-PSZ陶瓷的断裂韧度有较强的相关性。于是他认为是δ相和四方相的晶格失配对四方相析出物产生预压应力，从而使四方相析出物向单斜相变得更为容易。

表2.3-17　Mg-PSZ在1 100℃热处理形成的δ相（$Mg_2Zr_5O_{12}$）的结构参数

原子的位置	x	y	z
Zr/Mg_1	0	0	0
Zr/Mg_2	0.295 1	0.413 0	0.021 3
O_1	0.296 4	0.457 3	−0.221 5
O_2	0.302 9	0.447 9	−0.274 5

γ相（$Mg_2Zr_{12}O_{26}$）：Mg-PSZ的另一种过渡相是γ相（$Mg_2Zr_{12}O_{26}$），与δ相的晶体结构有关。它只具有δ相半数的氧空位，这些空位沿3次轴成对穿过晶胞的对角线，Mg和Zr阳离子交替占据萤石晶胞的格点。TEM研究表明，γ相与δ相有显著的区别，并且它在Mg-PSZ中不常见。中子衍射数据也部分证明了这个结论。

在MgO稳定ZrO_2陶瓷的不同相间转变中，t-m的无扩散相变最为重要，因为它是MgO稳定ZrO_2工程陶瓷具有耐高应力、热震和冲击荷载性能的基础。然而，在烧结和热处理过程中，扩散相变也极为重要，因为扩散相变的程度决定着烧结和热处理后陶瓷的相组成。通常控制扩散相变的程度来获得亚稳四方相ZrO_2固溶体。在快速冷却过程中，也可以通过无扩散相变产生亚稳四方相ZrO_2固溶体。

2.4.2　Mg-PSZ的制备工艺

高性能Mg-PSZ陶瓷的制备必须具备以下的工艺环节，与TZP陶瓷的显著差别在于多了热处理环节。每一个工艺环节都有独特的要求，影响着陶瓷材料的结构和性能。本文仅对粉体制备、烧结和热处理做一些分析和讨论。

（1）粉体的制备

MgO-ZrO_2陶瓷一般以MgO或$MgCO_3$和ZrO_2为原料，以球磨破碎和机械混合的方式获得所需的粉体，或者经过煅烧和再次球磨获得所需的粉体（当以$MgCO_3$和ZrO_2为原料时）。该粉体的组分可以精确控制，工艺简单，所以被大量采用。但是，这种方法制备的粉体的化学成分（ZrO_2和MgO）的分布很不均匀。为了控制MgO在ZrO_2中的分布，采用多种湿化学方法来制备成分分布均匀、烧结活性高、粒度分布窄等高性能的MgO-ZrO_2纳米级粉体。例如，共沉淀法、金属醇盐水解、无机或有机盐类的热分解法。

表2.3-18表明采用湿化学方法制备的MgO-ZrO_2纳米粉体的MgO含量和相组成并不一致，主要原因在于超细粉体导致的四方相和立方相XRD峰的宽化和重叠有关，也与相图的不一致有关。更为重要的是对MgO-ZrO_2纳米粉体中MgO的存在形式没有一个定量的认识，有必要对这个问题进行深入研究。锆的氢氧化物和镁的氢氧化物在水中的溶度积差别较大，按照K.Haberko共沉淀方法制备粉体时，沉淀和洗涤将会影响MgO-ZrO_2纳米粉体的成分和相组成，而这些因素却鲜为研究。

表2.3-18　湿化学方法制备的MgO-ZrO_2粉体的MgO的含量和相组成

煅烧温度/℃	MgO含量（摩尔分数）/%	相组成	制备方法
800	8.4	t	共沉淀
800	10	c	
470～850	7	t	
800	3.26，16.4	t	
800	<30	c	
	>30	c+MgO	
800（4 h）	14	c	
700	2	m	金属醇盐水解
700～800	4～7	c+t	
	7～15	c	
800（6 min）	3～8	t	无机盐热解
	10～22	c	
800（5 h）	10～14	c+t+MgO	
300～400	19	c	低温燃烧合成

注：m—单斜相；t—四方相；c—立方相。

通过共沉淀工艺中沉淀剂的加入方式和洗涤介质的种类对最终MgO稳定ZrO_2粉体中造成MgO损失的研究，MgO的损失原因是由于在洗涤工艺中$Mg(OH)_2$溶解于去离子水。在此基础上改进的共沉淀工艺，采用反滴定和用氨水作为洗涤介质，低温煅烧制备了20～50 nm MgO稳定ZrO_2粉体，化学成分和分布可以得到比较精确的控制。

不同煅烧温度下获得的10.4% MgO-ZrO_2粉体的酸洗和成分分析如图2.3-35所示。在750℃煅烧获得的MgO稳定

ZrO_2 纳米粉体，虽然粉体中含有10.4%的MgO，但是这些氧化镁并不全固溶在晶格中。只有2.3% MgO进入 ZrO_2 晶格，其余8.1% MgO存在于颗粒表面（游离MgO）。从750～1 350℃，也只有约2.3% MgO固溶溶入 ZrO_2 晶格；750℃以下，溶入 ZrO_2 晶格的MgO反而增加，在500℃时，固溶度为7.7% MgO。

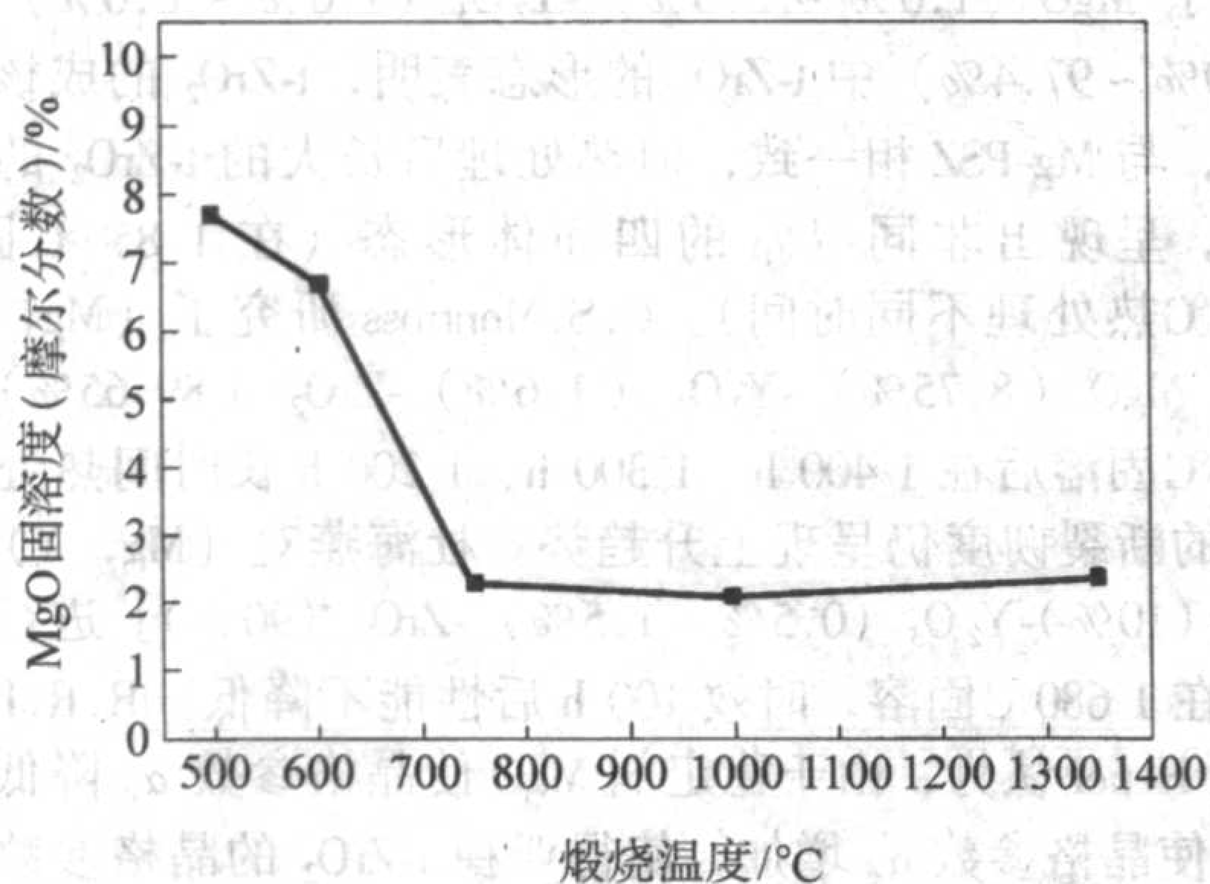


图2.3-35 MgO在改进共沉淀 ZrO_2 粉体中的固溶度（500～350℃）

通过一系列的球磨和XRD研究表明，该MgO（10.4%）稳定 ZrO_2 纳米粉体的亚稳相是四方相，而不是立方相。ZrO_2 以亚稳四方相的形式存在归因于颗粒尺寸效应和2.3% MgO的固溶度，从而阻碍它向单斜相 ZrO_2 的转变。该亚稳相的颗粒尺寸为45 nm左右，超过相变临界尺寸，在球磨应力诱导下可以发生相变。

通过添加适量的 Y_2O_3，可以稳定亚稳四方相得到较大的晶粒尺寸，1 100℃煅烧的粉体MgO（10.4%）稳定 ZrO_2 粉体中，Y_2O_3 的添加量为1%时，冷却样品中出现单斜相（7%）；Y_2O_3 的添加量为0.5%时，冷却样品中出现大量的单斜相（93%）。在 Y_2O_3 的添加量为1.5%和2.0%的样品中，没有出现单斜相（见图2.3-36）。Y_2O_3 的添加量为1.5%的粉体即便在1 350℃煅烧时，也没有出现单斜相，但有微量的MgO出现，（见图2.3-37）。仅含有1.5% Y_2O_3 的氧化锆在700℃煅烧时就会出现单斜相，由此可知 Y_2O_3 和MgO共稳的作用。

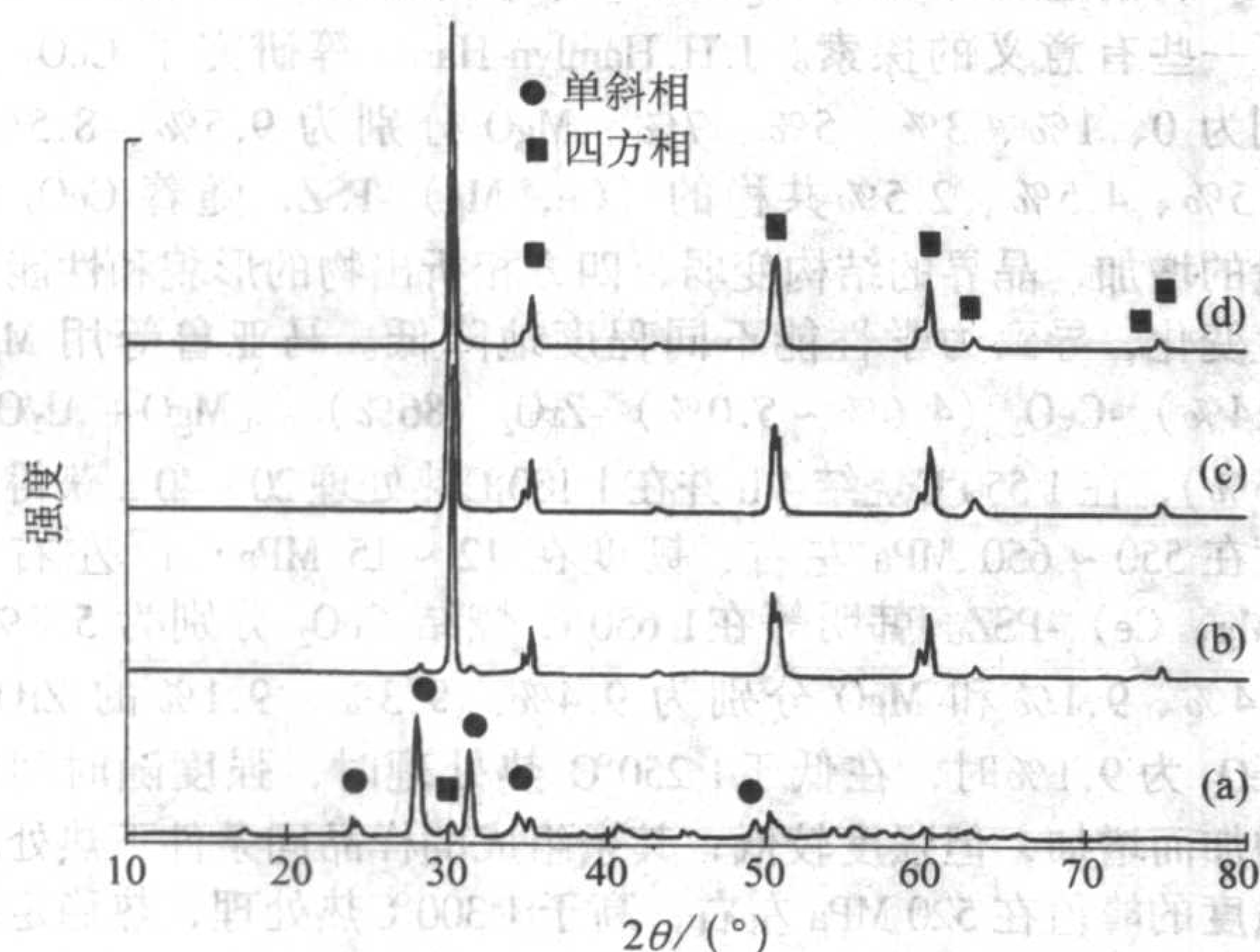


图2.3-36 在1 100℃煅烧2 h的10.4%MgO-89.6% ZrO_2 的XRD图

(a) 0.5% Y_2O_3；(b) 1.0% Y_2O_3；(c) 1.5% Y_2O_3；(d) 2.0% Y_2O_3

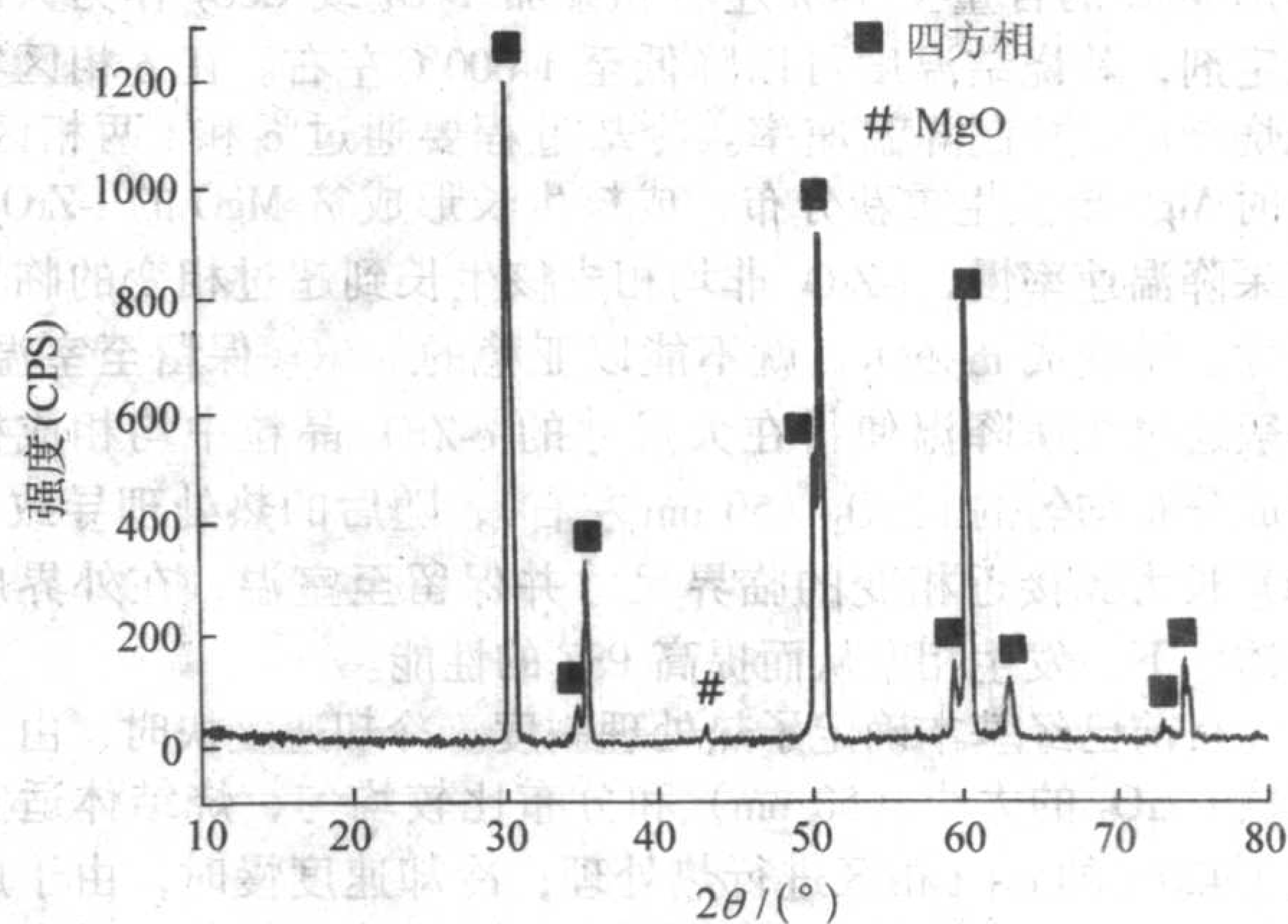


图2.3-37 在1 350℃煅烧2 h的10.4% MgO-89.6% ZrO_2 的XRD图（1.5% Y_2O_3）

（2）烧结和热处理

对于Mg-PSZ陶瓷，即使是由湿化学方法获得的成分分布比较均匀的亚稳相粉体，由于不同温度下MgO在 ZrO_2 中固溶度的差异，在升温过程中伴随着稳定剂的偏析和固溶，同时从t和c相互之间的相转变，所以PSZ的烧结过程具有双重含义，不仅要获得致密的烧结体，还要实现稳定剂的均匀固溶。依据相图的特点（见图2.3-38），MgO稳定 ZrO_2 陶瓷的烧结温度一般在立方相区，在该温度下基本实现烧结。此外还要对冷却速度进行控制，从而控制大晶粒立方相晶粒内部均相成核形成四方相（见图2.3-39）。

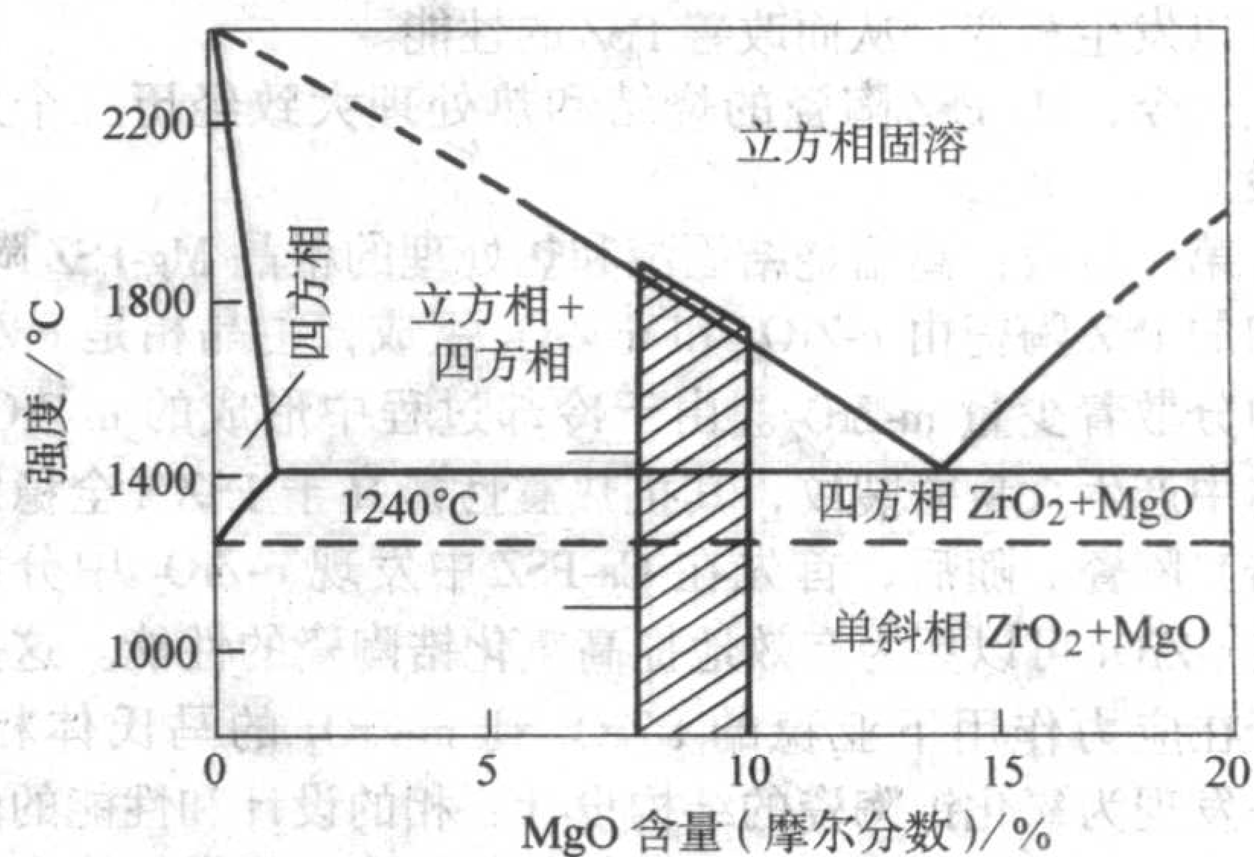


图2.3-38 Mg-PSZ的烧结温度和热处理（水平箭头所示）

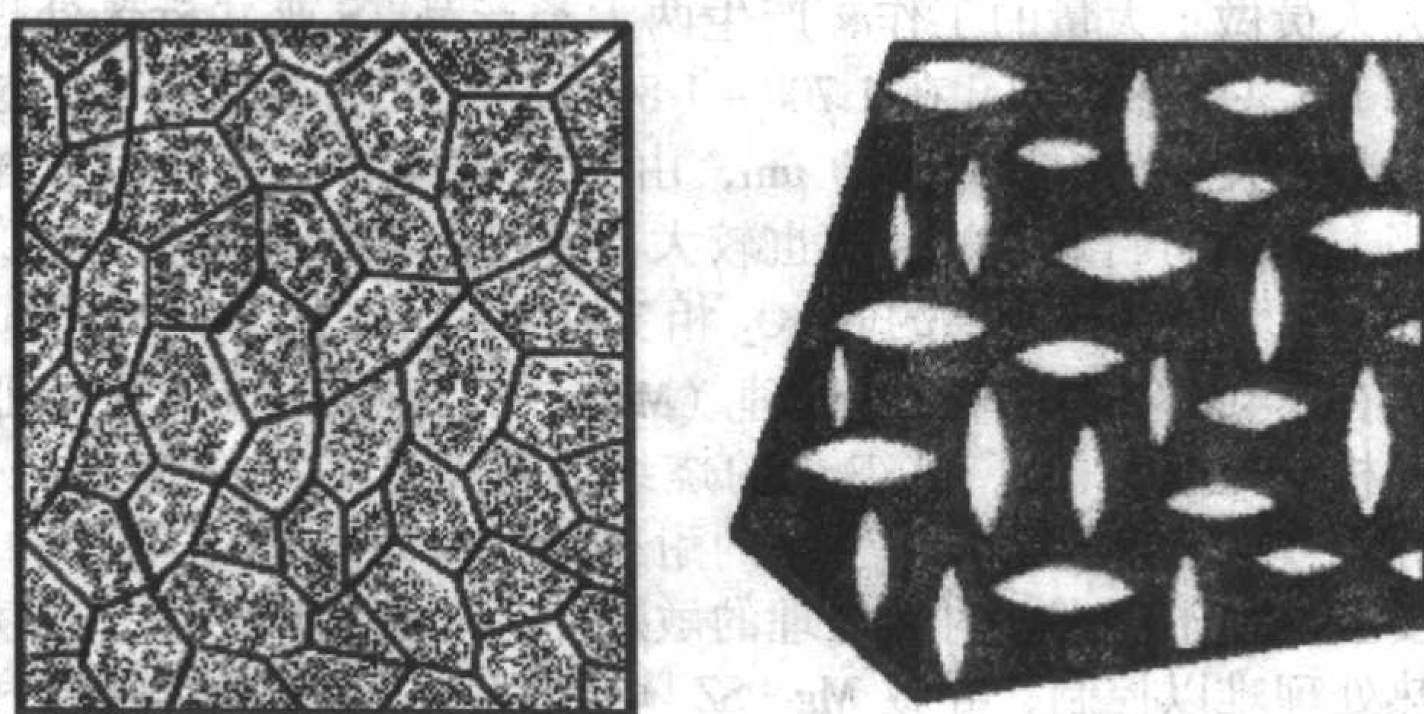


图2.3-39 Mg-PSZ的显微结构示意图（左：立方相晶粒；右：立方晶粒中透镜状的四方相小晶粒）

对于含8%～10%MgO的PSZ一般在1 700～1 800℃高温烧结是必需的，以便获得晶粒尺寸为50～100 μm的立方相。

增加 MgO 的含量至 14%左右和添加 Y_2O_3 或 CeO_2 作为共同稳定剂，其烧结温度可以降低至 1 600℃左右。在 c 相区实现烧结后，控制降温速率。冷却过程要通过 c 和 t 两相区，这时 MgO 要发生重新分布，成核生长形成贫 MgO 的 t-ZrO_2。如果降温速率慢，t-ZrO_2 非均相成核生长到超过相变的临界尺寸，转变成 m-ZrO_2，就不能以亚稳的 t-ZrO_2 保留至室温。一般通过快速降温使得在大尺寸的 c-ZrO_2 晶粒中均相成核形成分布均匀的 t-ZrO_2（50 nm 左右），随后的热处理导致 t-ZrO_2 长大到接近相变的临界尺寸并保留至室温，在外界应力诱导下，发生相变从而提高 PSZ 的性能。

目前已经基本确定了热处理制度。冷却速度快时，由于成核 t-ZrO_2 的大小（50 nm）和分布比较均匀，烧结体适宜在 1 420℃的 c+t 相区进行热处理；冷却速度慢时，由于成核的 t-ZrO_2 已经长大到一定尺寸，只是大小不均匀，适宜在 1 100℃的 m-ZrO_2 + MgO 相区进行热处理。

1 420℃的热处理可以避免在 1 400℃以下热处理发生的亚共析分解，可以使冷却过程中成核的 t-ZrO_2 生长，但不能使 t-ZrO_2 的数量增加。随着热处理时间的延长，t-ZrO_2 长大到相变临界尺寸附近并能保留至室温。但是当热处理时间延长导致 t-ZrO_2 长大到超过相变临界尺寸，在随后的冷却过程中将自动相变为单斜相，从而丧失了相变增韧的作用。

1 100℃的热处理并不能导致 t-ZrO_2 的长大，但会导致在晶界和气孔处产生 c-ZrO_2 的亚共析分解反应，生成 m-ZrO_2 和 MgO，在高温烧结后的冷却过程中在 c-ZrO_2 晶粒内部成核的 t-ZrO_2 的边界上，形成 $Mg_2Zr_5O_{12}$（δ相），δ相使 t-ZrO_2 和 c-ZrO_2 产生晶格错配，使原来较为稳定的 t-ZrO_2 在应力诱导下可以发生相变，从而改善 PSZ 的性能。

迄今，Mg-PSZ 陶瓷的烧结和热处理大致经历三个发展阶段。

第一阶段：高温烧结固溶和热处理的粗晶 Mg-PSZ 陶瓷。最初的 PSZ 陶瓷由 c-ZrO_2 和 m-ZrO_2 组成，主晶相是 c-ZrO_2，其中分散着少量 m-ZrO_2。由于冷却过程中形成的 m-ZrO_2 在基体中产生大量微裂纹，其抗热震性能高于 FSZ（全稳定氧化锆）陶瓷。随后，首先在 Ca-PSZ 中发现 c-ZrO_2 中分散亚稳的 t-ZrO_2 可以更为有效地提高氧化锆陶瓷的性能。这主要由于在应力作用下亚稳的 t-ZrO_2 到 m-ZrO_2 的马氏体相变。这一发现为氧化锆陶瓷的结构设计、相的设计和性能的优化打开了方便之门。为了获得最佳的相组成、显微结构和力学性能，在稳定剂种类和量的选择、烧结温度和保温时间的设计、冷却速度的设计和热处理温度和时间的选择等方面，研究人员做了大量的工作，产生两大类产品 TS 亚共析热处理和 MS 共析热处理。在 1 700 ~ 1 800℃左右的 c 相区固溶，这时晶粒尺寸多在 40 ~ 100 μm，由于缺陷尺寸与晶粒尺寸相当，所以初始缺陷的尺寸也较大，急冷到较低温度（500℃/min）。为了获得亚稳的 t-ZrO_2 相变临界尺寸在 150 ~ 200 nm，需在 1 420℃进行共析热处理（MS），或者在 1 100℃进行亚共析热处理（TS）。该工艺的烧结温度高，热处理时间长，导致较大的能耗，且对窑炉的耐火材料和寿命提出了苛刻的要求。由于存在适时热处理的敏感性，即最优热处理，也使热处理难以控制，导致 Mg-PSZ 陶瓷在室温下的抗弯强度和断裂韧度波动较大。

第二阶段：中温烧结固溶和热处理的微晶（Mg，Y）-PSZ 和（Ce，Mg）-PSZ 陶瓷。针对传统工艺的缺陷，通过增加 MgO 的含量到四方相和立方相的共析点，并同时引入 Y_2O_3 和 CeO_2 控制 Mg-PSZ 陶瓷的共析分解。采用 Al_2O_3 或 $MgAl_2O_4$ 尖晶石作为晶粒生长抑制剂，将烧结固溶温度降低至约1 600℃，晶粒尺寸降低至约 10 μm 量级，在一定程度上解决了高温烧结固溶、急速冷却、高温力学性能的退化和适时热处理的敏感性。相图的研究为这一技术的进步提供了基础。而后，Y. Du 等、Z.P. Jin 和 Y. Du 利用前人的实验数据，对 MgO-Y_2O_3-ZrO_2 进行了热力学计算，给出了 1 220 ~ 1 900℃范围内等温截面的相组成。R.R. Lee 和 A.H. Heuer 研究了 MgO（1.0% ~ 5.0%）-Y_2O_3（1.6% ~ 8.0%）-ZrO_2（87.0% ~ 97.4%）中 t-ZrO_2 的形态表明，t-ZrO_2 的成核是均相的，与 Mg-PSZ 相一致，但热处理后长大的 t-ZrO_2 的相态多样，呈现出非同寻常的四面体形态（在 1 850℃固溶，1 400℃热处理不同时间）。C.S. Montross 研究了（Mg，Y）-PSZ、MgO（8.75%）-Y_2O_3（1.6%）-ZrO_2（89.65%），在 1 750℃固溶后在 1 400 h、1 300 h、1 200 h 长时间热处理后材料的断裂韧度仍呈现上升趋势。杜海燕对（Mg，Y）-PSZ [MgO（10%）-Y_2O_3（0.5% ~ 1.5%）-ZrO_2（90%）] 进行了研究，在 1 680℃固溶，时效 100 h 后性能不降低。R.R. Lee 和 A.H. Heuer 认为，由于稳定剂 MgO 使晶格参数 α_c 降低，而 Y_2O_3 使晶格参数 α_c 增加，使得亚稳 t-ZrO_2 的晶格参数与立方相的晶格参数相近，导致亚稳 t-ZrO_2 过于稳定，相变增韧增强效果有不同程度的降低。U. Dworak 等研究用 MgO（4.6%）-Y_2O_3（2.3%）共稳 ZrO_2 获得 PSZ，在 1 200℃时效 1 000 h 后性能不降低。利用 3Y-TZP 和 9Mg-PSZ 工业用超细粉体，按不同配比制备（Y，Mg）-PSZ，在 3Y-TZP : 9Mg-PSZ = 3:7 时材料具有较高的韧度；比值为 1:1 和 1:2 时，材料具有较好的水热稳定性，烧结制度是 1 400℃（10 h）、1 500℃（3 h）、1 600℃（3 h）、1 700℃（1 h）。

张琪制备了（Y/Mg-PSZ），外加 2% Y_2O_3，烧结体的强度只有 200 MPa 左右，1 100℃ 100 h 热处理，强度升至 450 MPa；热处理 800 h，强度达 800 MPa 左右，韧度达 15 MPa·$m^{1/2}$ 左右。组成为 MgO（13%）-Y_2O_3（1%）-ZrO_2（82%）-（MgO + Al_2O_3）（5%）的（Mg，Y）-PSZ 在 1 550℃固溶和烧结 2 h，适时的热处理，室温强度在 700 ~ 800 MPa 左右，韧度为 13 ~ 14 MPa·$m^{1/2}$，1 000℃的强度为 400 ~ 500 MPa，800℃的韧度为 4 ~ 9 MPa·$m^{1/2}$。组成为 MgO（14%）-Y_2O_3（0.8% ~ 1.0%）-ZrO_2（86%）-[MgO + Al_2O_3]（5%）的（Mg，Y）-PSZ，在 1 550℃固溶烧结，获得 2 ~ 5 μm 的 PSZ，强度为 550 ~ 650 MPa，韧度为 12 ~ 15 MPa·$m^{1/2}$。

目前还没有 CeO_2-MgO-ZrO_2 体系的相图，但人们对其做了一些有意义的探索。J.H. Hamlyn-Harris 等研究了 CeO_2 分别为 0、1%、3%、5%、7%，MgO 分别为 9.5%、8.5%、6.5%、4.5%、2.5% 共稳的（Ce，Mg）-PSZ，随着 CeO_2 含量的增加，晶界的结构变弱，四方相析出物的形貌和性能发生变化，导致力学性能不同程度地降低。马亚鲁等用 MgO（14%）-CeO_2（4.6% ~ 5.0%）-ZrO_2（86%）-[MgO + Al_2O_3]（5%），在 1 550℃烧结 4 h 并在 1 100℃热处理 20 ~ 40 h 获得强度在 550 ~ 650 MPa 左右、韧度在 12 ~ 15 MPa·$m^{1/2}$ 左右的（Mg，Ce）-PSZ。韩明等在1 650℃ 烧结 CeO_2 分别为 5.7%、7.4%、9.1% 和 MgO 分别为 9.4%、9.3%、9.1% 的 ZrO_2，CeO_2 为 9.1%时，在低于1 250℃ 热处理时，强度随时间的增加而增加，但强度较低；其余组成的样品同条件下热处理强度的峰值在 520 MPa 左右，高于 1 300℃热处理，热稳定性变差。

第三阶段：低温液相烧结的亚微晶（Mg，Y）-TZP 陶瓷。以上含 MgO 等的 PSZ 陶瓷烧结后都要进行热处理。高温烧结和热处理的高能耗、高温烧结和快速降温导致设备维护成本高和使用寿命短、生产周期相对较长、力学性能对热处理的强烈依赖（对热处理温度高低和时间长短的依赖）、

复杂工艺导致的性能波动等都制约了PSZ陶瓷的发展。从以往的研究实践来看，液相烧结是一种有效降低成本的方法，可以将烧结温度降低。

为了使液相显著地促进烧结，一般要求按下述物理化学标准来选择液相：要求固相在液相中的溶解度高于液相在固相中的固溶度；液相对固相基体润湿；为了获得较好的力学性能，液相的膨胀系数尽可能地比固相基体小等。对于液相量特别多时（大于20%，体积分数），固相基体的颗粒尺寸大于液相烧结助剂的颗粒尺寸且分布基本均匀时，液相的均匀分布不是问题。但是，目前固相基体的晶粒尺寸已经降到纳米尺寸，此外在降低烧结温度的同时，又尽量不降低烧结体的力学性能，要求液相烧结助剂的用量要尽可能少（一般小于3%，体积分数）。如果不对液相烧结助剂的颗粒尺寸和加入方式进行设计，而仅仅采用微米级别的烧结助剂和机械混合方式，依靠烧结过程中液相的润湿和铺展来完成液相的均匀分布可能会出现许多问题，很难达到成分和结构的均匀。

通过研究MgO-ZrO_2粉体中MgO的存在形式，研究液相烧结助剂选择以及与MgO-ZrO_2粉体尺寸的匹配，将烧结温度降低至1 400℃，晶粒尺寸降低至200 nm左右，不需要热处理，断裂强度维持在800 MPa左右。

采用超细Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2（YAS）非晶态粉体为液相烧结助剂，以非均相共沉淀的方式引入到1.5% Y_2O_3-10.4% MgO-89.6% ZrO_2 和 2.0% Y_2O_3-10.4% MgO-87.6% ZrO_2 粉体中，在1 300～1 450℃烧结得到晶粒尺寸为200～300 nm、抗弯强度为384～905 MPa、断裂韧度为5.2～8.3 MPa·$m^{1/2}$的（Mg，Y）-TZP陶瓷。（Mg，Y）-TZP陶瓷的制备具有工艺简单、烧结温度低、不需要热处理、成本较低和力学性能较优等特点（见图2.3-40～图2.3-42）。

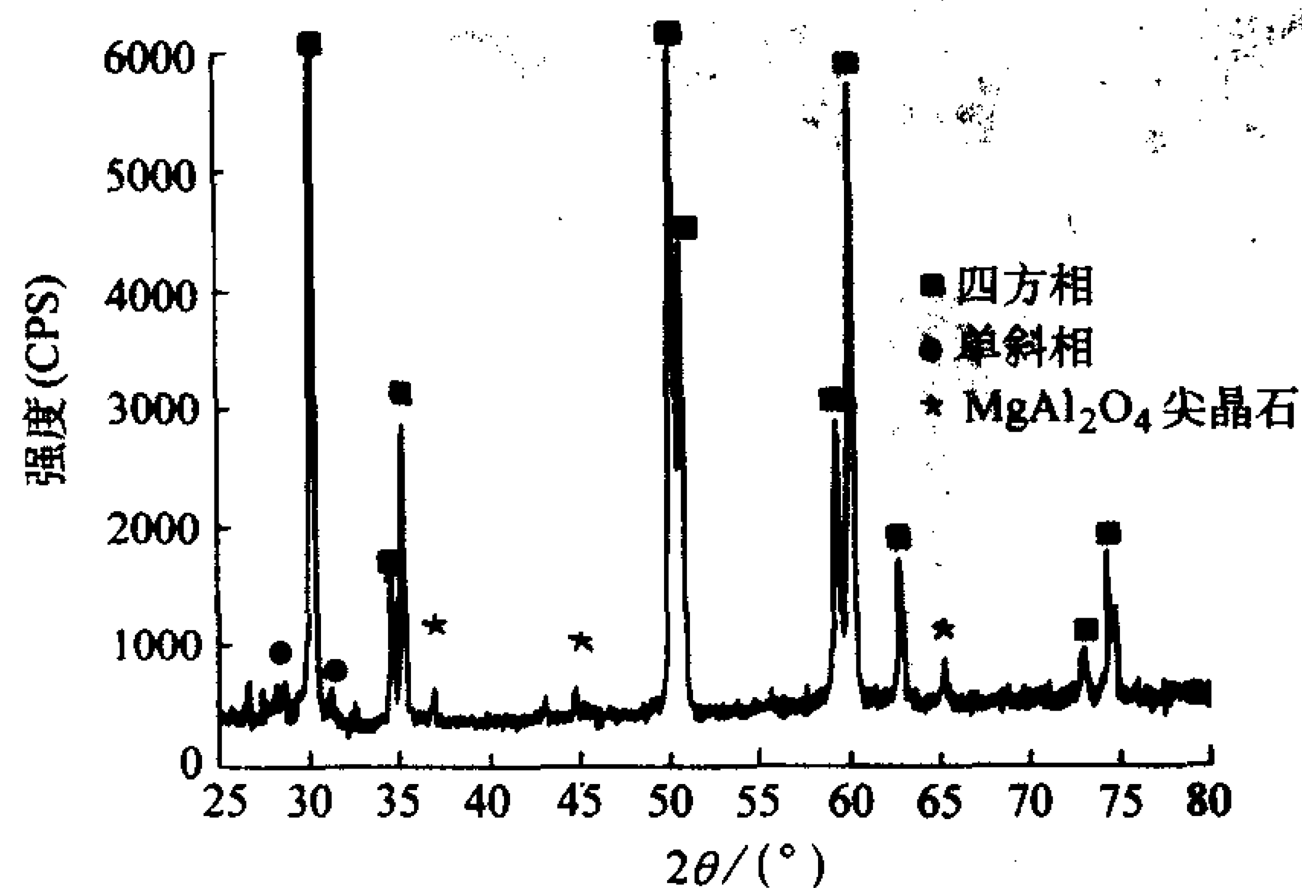


图2.3-40 在1 350℃烧结的（Mg，Y）-TZP陶瓷（1%的YAS烧结助剂，体积分数）的XRD图

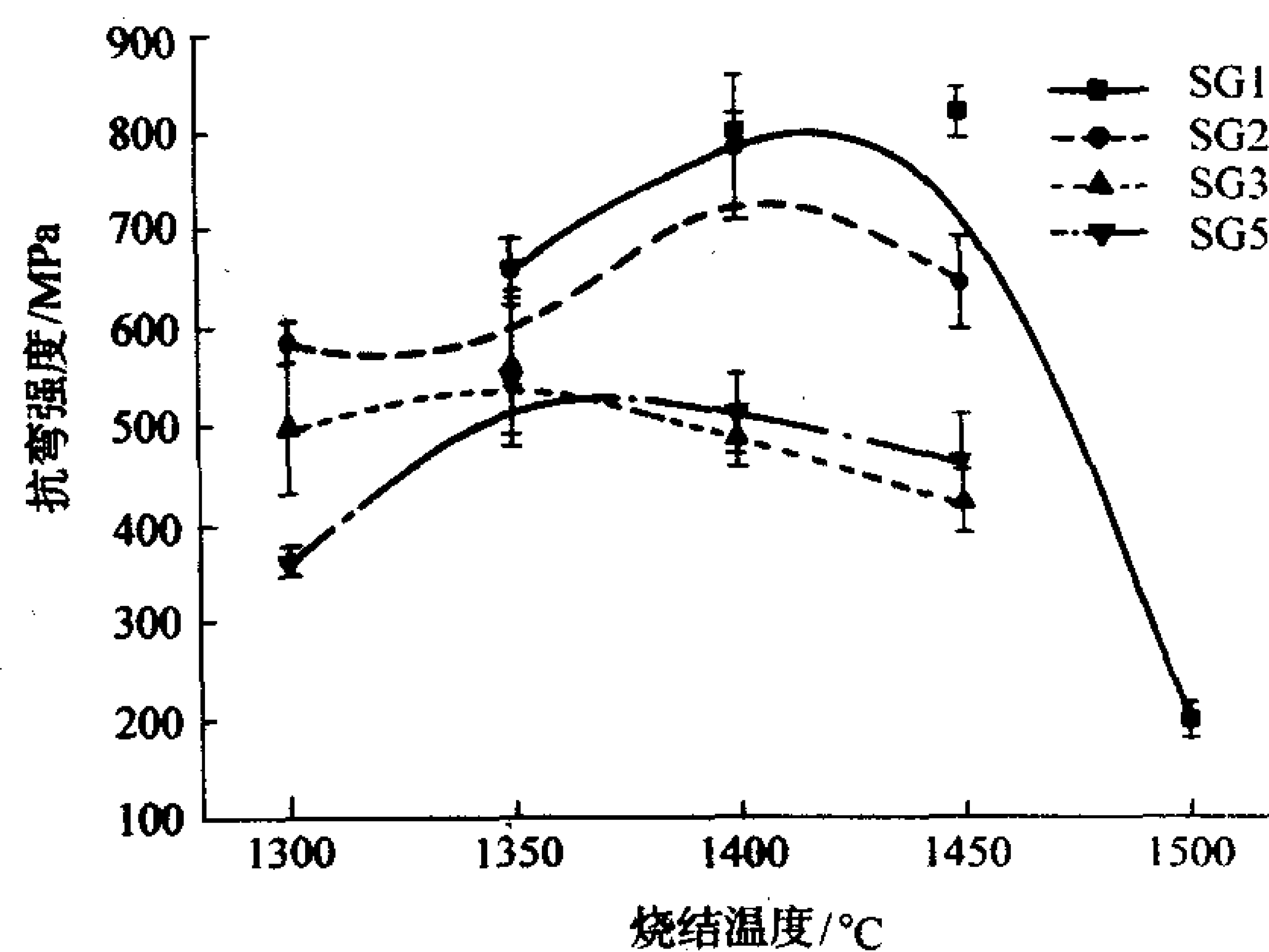


图2.3-41 烧结温度和YAS烧结助剂的含量对（Mg，Y）-TZP陶瓷抗弯强度的影响

SG1—1%（体积分数）的YAS；SG2—2%（体积分数）的YAS；SG3—3%（体积分数）的YAS；SG5—5%（体积分数）的YAS

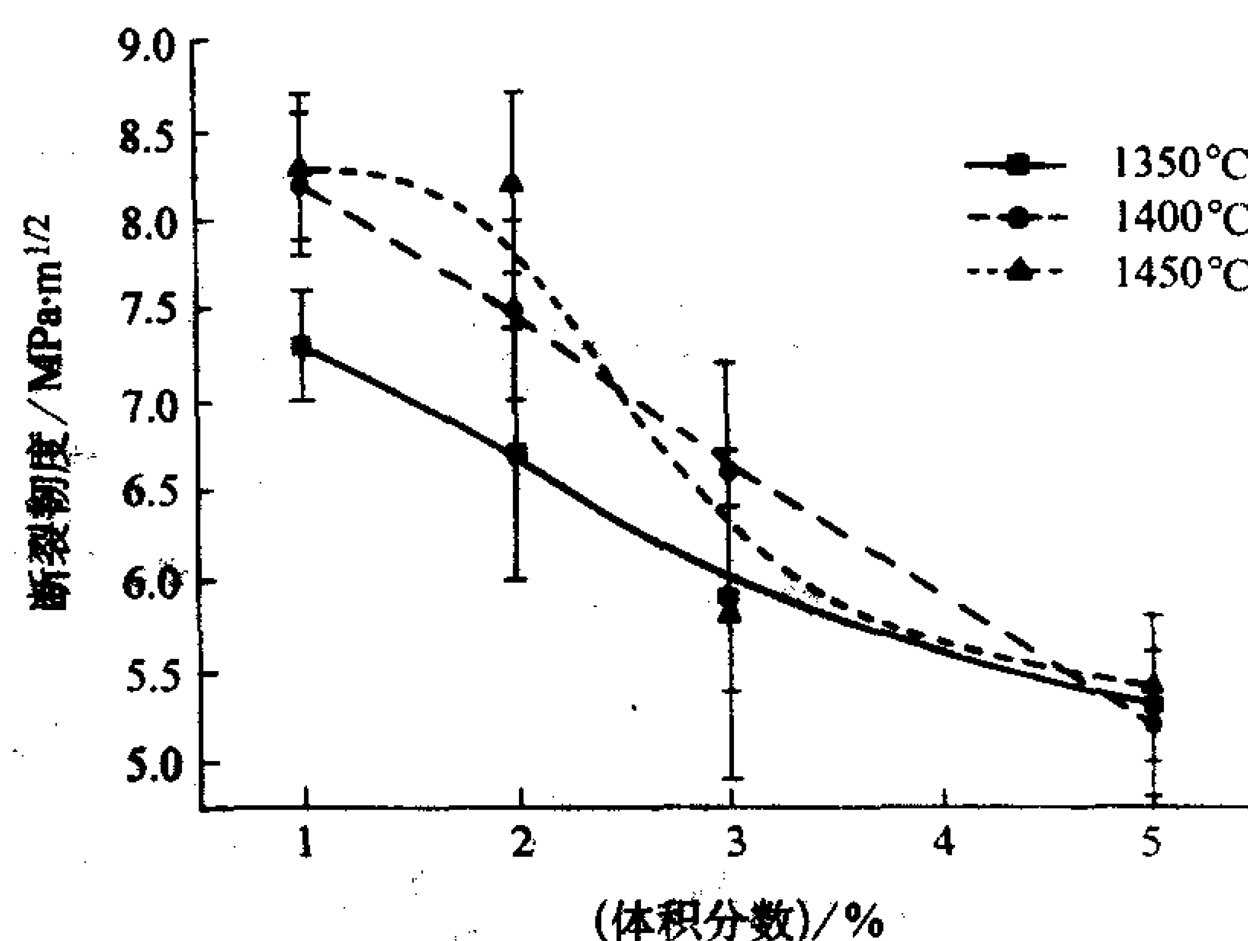


图2.3-42 YAS烧结助剂的含量和烧结温度对（Mg，Y）-TZP陶瓷断裂韧度的影响

抗弯强度和断裂韧度的趋势是随着烧结温度的升高而升高，最后降低；同一烧结温度下，抗弯强度和断裂韧度随着烧结助剂含量的升高而降低。引入2.0% Y_2O_3 在1 450℃烧结时断裂韧度降低至（6.2±0.2）MPa·$m^{1/2}$。

加入1%（体积分数）MgO-Al_2O_3-SiO_2超细非晶态粉体作为烧结助剂，并按同样的工艺来制备，在1 350℃烧结2 h获得了抗弯强度和断裂韧度分别为（905±64）MPa和（6.9±0.4）MPa·$m^{1/2}$的性能较好的（Mg，Y）-TZP陶瓷。

2.4.3 Mg-PSZ的显微结构和性能

（1）显微结构

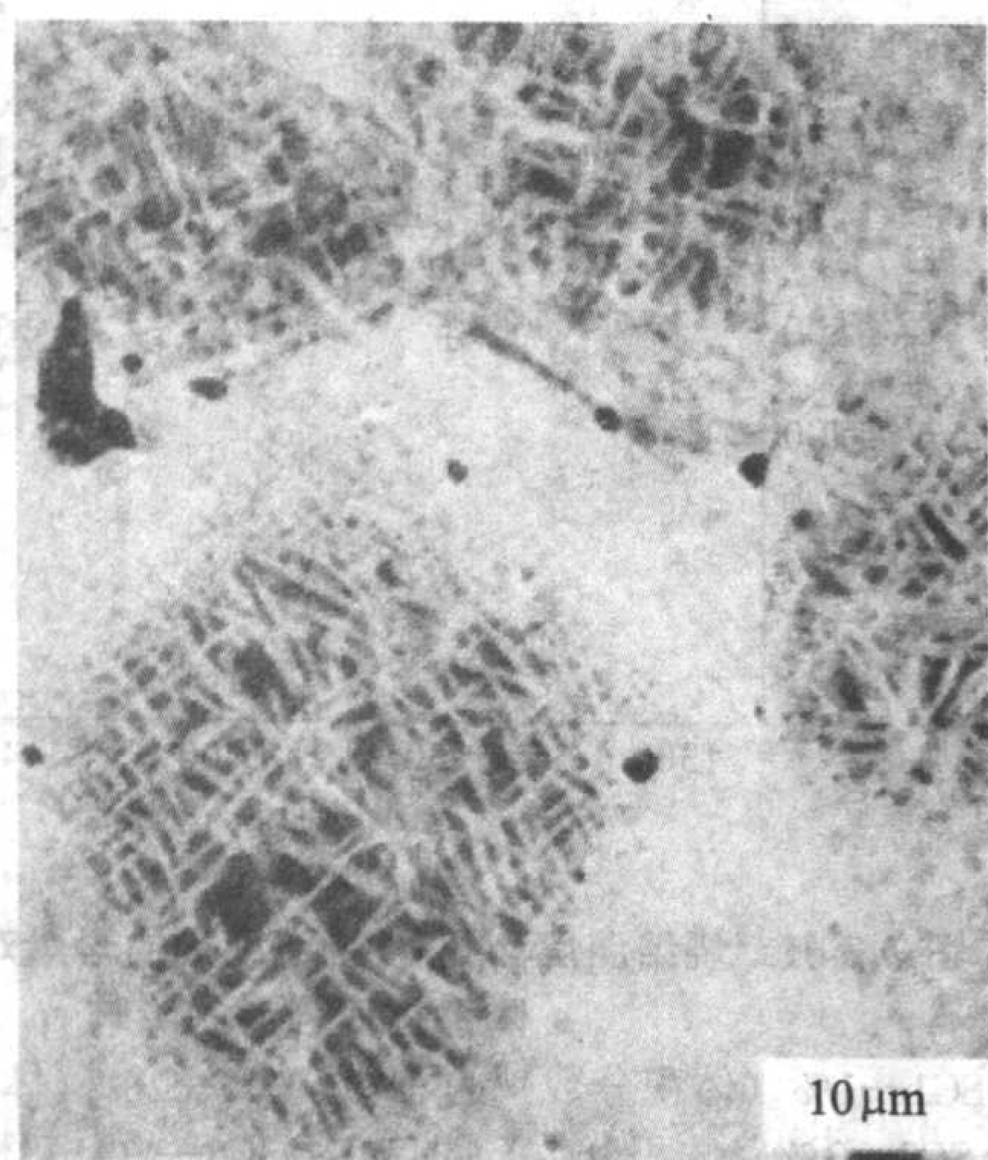
1）高温烧结固溶和热处理的粗晶Mg-PSZ陶瓷　如果对Mg-PSZ的显微结构进行优化，其典型结构是烧结形成的40～100 μm的立方相大晶粒。在快速冷却过程中，通过无扩散相变产生亚稳四方相ZrO_2固溶体的均匀成核，在1 420℃进行热处理，在避免过度热处理的情况下这些四方相颗粒长大至200 nm并以亚稳相的形式保留至室温；如果过度热处理，较大的的四方相颗粒在冷却时就会自发地相变为单斜相。典型的立方相基体中的四方相颗粒如图2.3-43所示。

如果在立方相区烧结后随炉冷却，或者从烧结温度快速冷却到热处理温度进行热处理，就会在立方相晶粒的晶界形成较多的四方相非均相成核，通过扩散相变长大成晶界四方相厚膜，在冷却过程中相变为单斜相。如果非均相成核发生在立方相晶粒内部，在共析热处理过程中就会长大，在冷却过程中相变为单斜相。

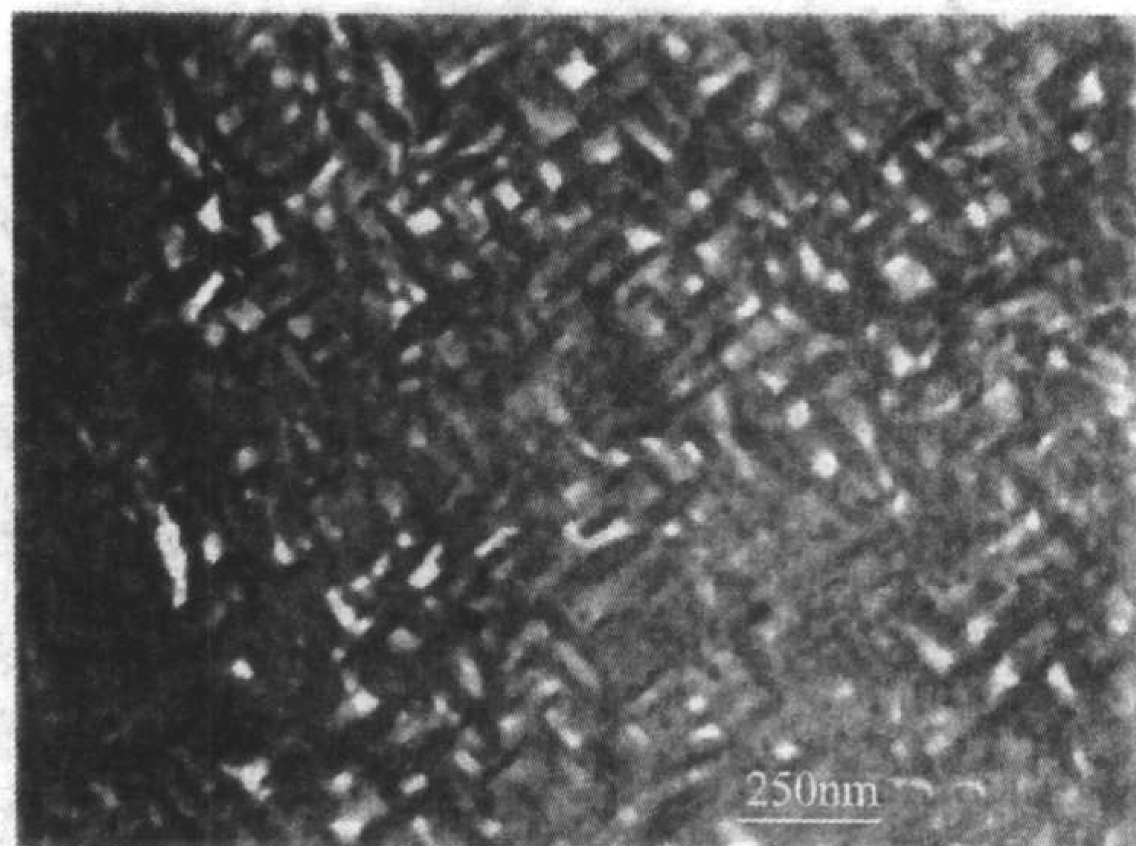
R.H.J. Hannink等的研究表明，δ相的含量与Mg-PSZ陶瓷的断裂韧度有较强的相关性，于是他认为是δ相和四方相的晶格失配对四方相析出物产生预压应力，从而使四方相析出物向单斜相相变更为容易。

2）中温烧结固溶和热处理的微晶（Mg，Y）-PSZ陶瓷　没有添加Al_2O_3的微晶（Mg，Y）-PSZ陶瓷的晶粒尺寸大小为10 μm（见图2.3-44a）；在添加Al_2O_3的微晶（Mg，Y）-PSZ陶瓷中，立方相晶粒的尺寸为2～5 μm（见图2.3-44b），形成的尖晶石颗粒分布在立方相晶粒的晶界。如同粗晶Mg-PSZ陶瓷一样，在立方相晶体内部形成透镜状的亚稳四方相（见图2.3-44c），同时具有独特的类似Y-PSZ的聚集体，当在1 100℃热处理过度时，出现孪生的条柱状单斜相，条柱

状的 MgO 偏析于立方相晶粒内部的晶界，非平衡四方相氧化锆在冷却过程中形成宽条孪晶。

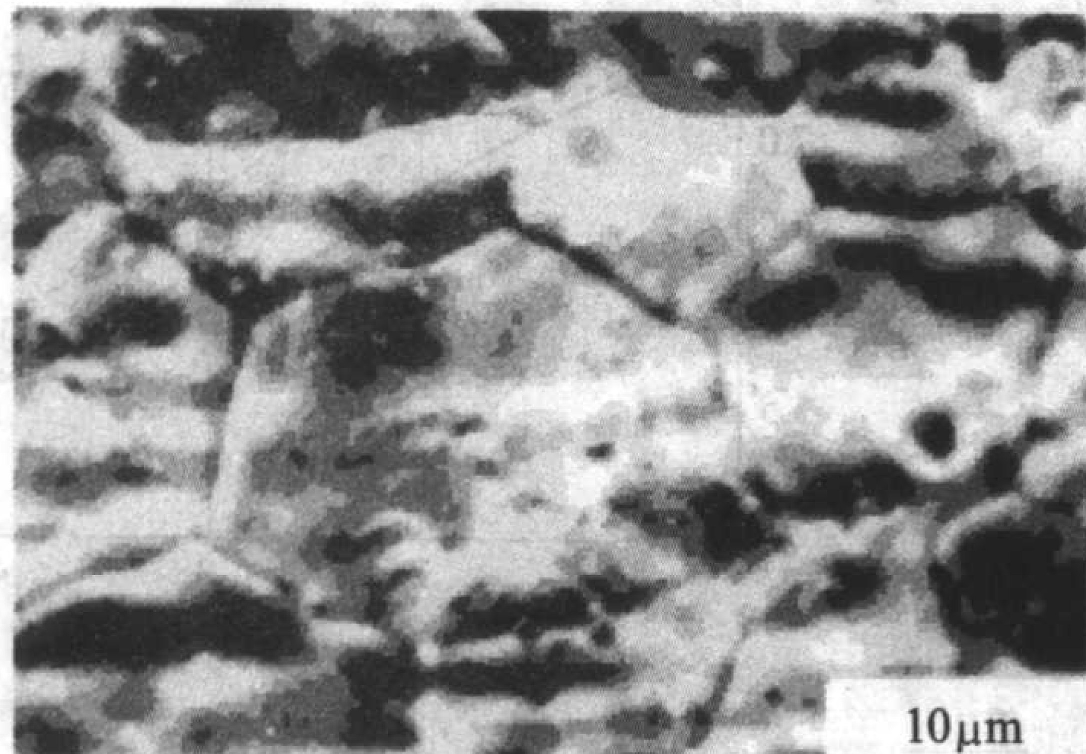


(a)

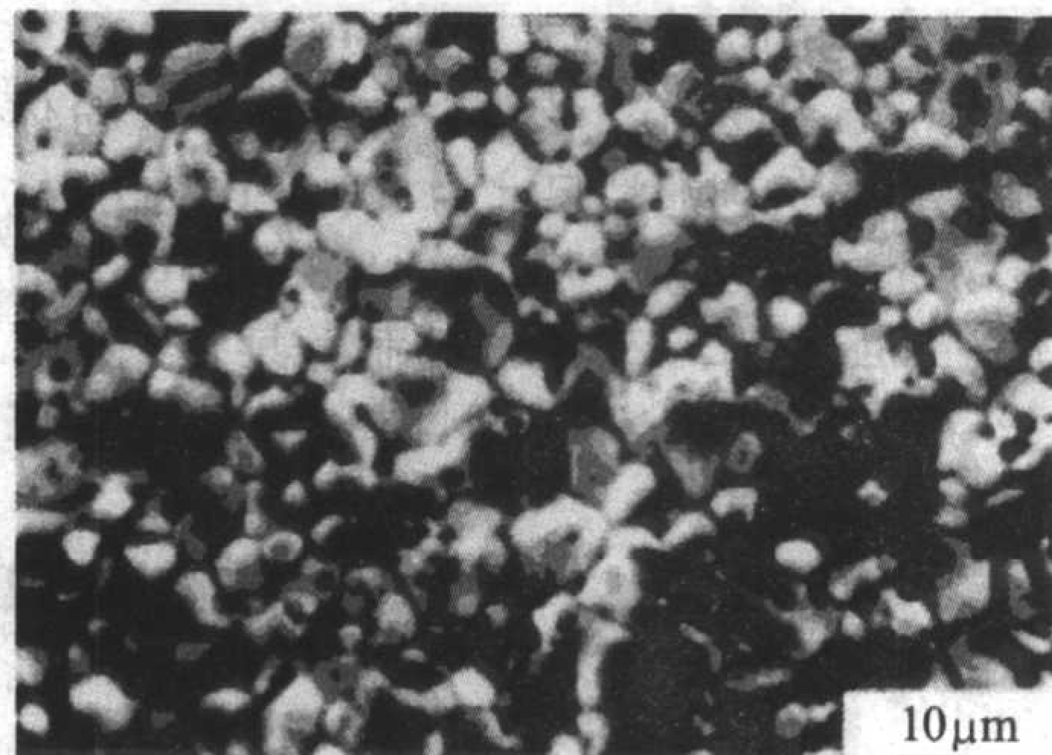


(b)

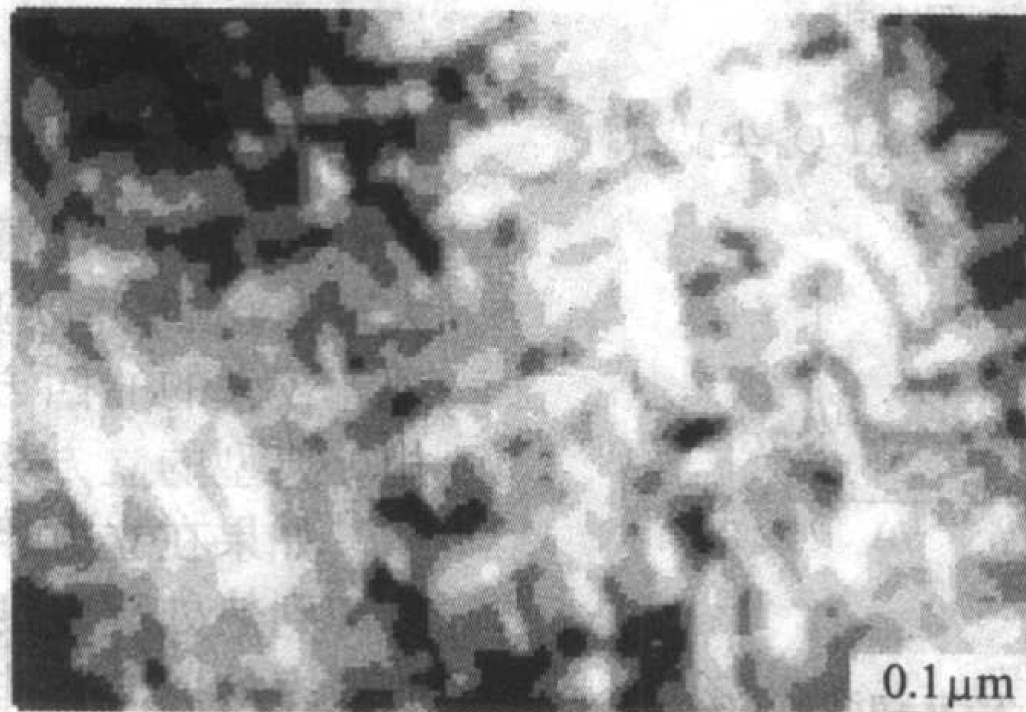
图 2.3-43 热处理后由四方相相变的立方相晶粒边界的单斜相厚膜和晶粒内部的单斜相（a），以及立方相晶粒中的 δ 相（白色析出物）(b)



(a) 没有添加 Al_2O_3 的立方相晶粒



(b) 添加 Al_2O_3 的立方相晶粒



(c) 热处理后在立方相晶粒内部成核的透镜状四方相

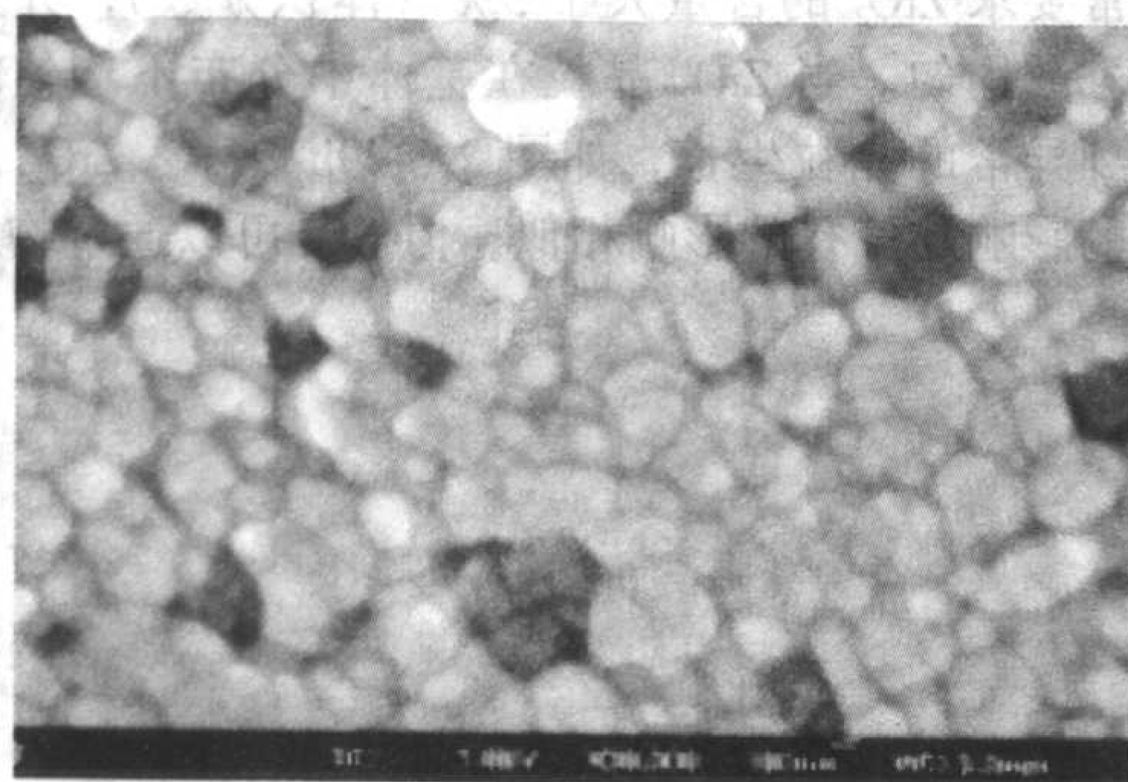
图 2.3-44 微晶（Mg，Y）-PSZ 陶瓷的显微结构

3）低温液相烧结的亚微晶（Mg，Y）-TZP 陶瓷 添加 1%（体积分数）YAS-3 在 1 400℃烧结的样品已致密化，其中深色 $MgAl_2O_4$ 尖晶石分布比较均匀；淡色（Mg，Y）-TZP 的晶粒尺寸具有二重性，由 150 nm 左右的小晶粒组成不规则的 400 nm 左右的大晶粒，而深色 $MgAl_2O_4$ 尖晶石的尺寸约为 250 nm（见图 2.3-45a）。

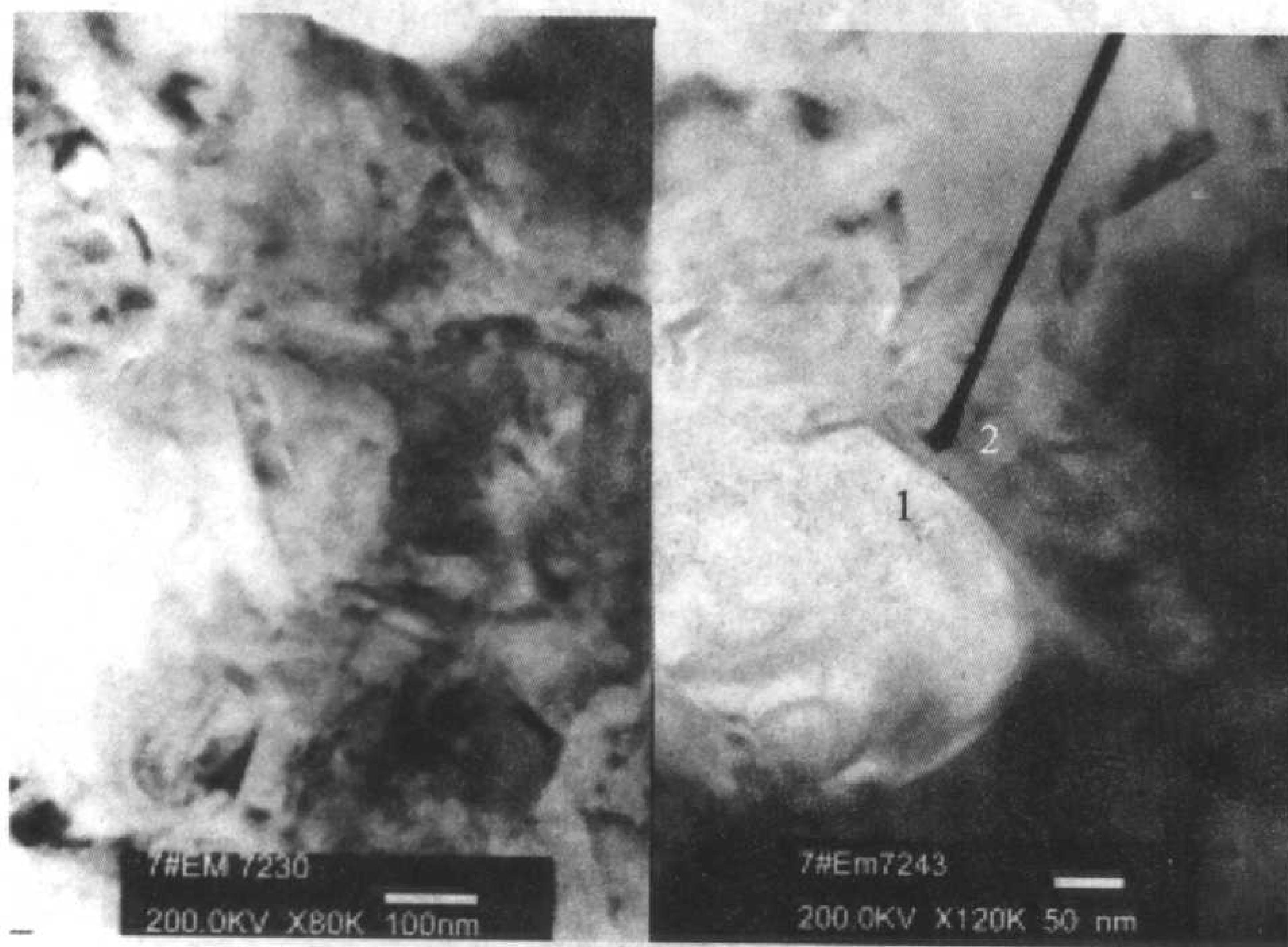
添加 1%（体积分数）YAS-3 在 1 450℃烧结的样品，其 TEM 研究表明，在离子减薄过程中或在超薄片的制备过程中应力几乎导致（Mg，Y）-TZP 的晶粒完全发生向单斜相的转变，片状的单斜相几乎完全破坏了晶粒的晶界，使得晶界比较模糊（见图 2.3-45a、b）；但是由于质量衬度的差异，$MgAl_2O_4$ 尖晶石的形貌比较明显，颗粒尺寸在 200 nm 左右（见图 2.3-45c）。HREM 分析表明，$MgAl_2O_4$ 尖晶石和 ZrO_2 的晶界比较干净。由于很难找到晶界完好且适合结晶取向的 ZrO_2 的晶粒，所以 ZrO_2 晶粒间的晶界和三叉晶界的成分无从得知。

（2）MgO-ZrO_2 和（Mg-Y_2O_3）-ZrO_2 系统的性能及其应用

MgO-ZrO_2 和（Mg-Y_2O_3）-ZrO_2 系统的性能见表 2.3-19。其应用与 Y-TZP 大致相同，但是由于其独特的抗热震性，所以可以应用于冶金、钢铁和石化工业，如连铸浇注系统和喷嘴、陶瓷阀和口环、有色金属拉丝模具、高温发热体、钻井高压泥浆泵和采油油泵的缸套和球阀、陶瓷发动机部件（缸



(a) TEM图



(b) ZrO (晶粒1)　　(c) $MgAl_2O_4$尖晶石(晶粒2)

图 2.3-45　低温液相烧结的的亚微晶（Mg，Y）-TZP 陶瓷的 SEM 照片

套上圈、气门座和气缸套）。还可用于制造机械纺织工业的特种陶瓷切削刀具、标准量具、机械密封件、冲压模具、各类耐磨件等。

2.5　氧化锆增韧氧化铝

氧化锆可与多种陶瓷基体形成相变增韧复相陶瓷材料。这些陶瓷基体通常必须满足以下基本要求：基体不与 ZrO_2 发生反应；基体与 ZrO_2 相互之间不形成固溶或只有少量的固溶；基体具有较高的弹性模量以保证四方相 ZrO_2 向单斜相转变时的相变温度较低。可与 ZrO_2 形成相变增韧复相陶瓷的基体有 Al_2O_3、莫来石、Si_3N_4、尖晶石、镁橄榄石、玻璃和氧化镁等，其中氧化锆增韧氧化铝（ZTA）是最典型的也是研究得最多的氧化锆增韧陶瓷。

氧化铝是一类典型的氧化物陶瓷，应用非常广泛。氧化铝陶瓷具有良好的高温热稳定性和化学稳定性，弹性模量大，因此非常适合用作氧化锆增韧陶瓷的基体材料。如图 2.3-46 所示，温度在 1 650℃以下时，Al_2O_3 与 ZrO_2 都能稳定存在，两者只在 1 650℃以上才出现少量的固溶，在整个组成范围内 Al_2O_3 与 ZrO_2 都不会发生化学反应。Al_2O_3 的弹性模量为 390 GPa，约为 ZrO_2（207 GPa）的 2 倍，因此对 ZrO_2 晶粒的约束力较大，有利于 ZrO_2 晶粒在室温下以亚稳四方相的形式保留。

ZrO_2 最早是作为烧结助剂引入 Al_2O_3 陶瓷中的。由于引入的量很少（$1\times10^{-3}\sim2\times10^{-3}$ g），高温下 ZrO_2 可以在 Al_2O_3 晶粒中少量固溶而形成晶格缺陷，促进了 Al_2O_3 陶瓷的致密化。显微结构上仍然表现为 Al_2O_3 单相陶瓷。而 ZrO_2 作为增韧剂的形式引入 Al_2O_3 陶瓷，只有近二十多年的时间。这类陶瓷在显微结构上表现为两个明显的相，即 Al_2O_3 和 ZrO_2，ZrO_2 以不连续的第二相晶粒形式存在。本节中介绍的是 ZrO_2 以增韧剂的形式引入 Al_2O_3 到陶瓷中而形成的 Al_2O_3-ZrO_2 复相陶瓷，即 ZTA 陶瓷。

表 2.3-19　MgO-ZrO_2 和（Mg-Y_2O_3）-ZrO_2 系统的性能综合

项目	粗晶 Mg-PSZ（MS）	粗晶 Mg-PSZ（TS）	Mg-PSZ	微晶（Mg，Y）-PSZ	微晶（Mg，Y）-PSZ	微晶（Mg，Y）-PSZ	亚微晶（Mg，Y）-TZP
稳定剂 MgO（摩尔分数）/%	—	—	2.5～3.5	13～20	10～18	18	10.4
稳定剂 Y_2O_3（摩尔分数）/%	—	—		1～2	1	1	1.5～2
室温断裂韧度/MPa·$m^{1/2}$	12	15	7～15	14	12.5	15	5.2～8.3
弹性模量/GPa	—	—	200				
室温抗弯强度/MPa	720	670	430～720	800	766	700	384～905
1 000℃线膨胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	—	—	9.2	—	—	—	—
室温热导率/W·$(m·K)^{-1}$	—	—	1～2	—	—	—	—
烧结温度/℃	—	—	—	1 550	1 550	1 550	1 350～1 400
热处理温度/℃	—	—	—	1 100	1 100	1 100	不需要
热处理时间/h	—	—	—	24	24	24	不需要

2.5.1　ZTA 陶瓷的制备

（1）粉体制备

粉体的性能直接影响 ZTA 陶瓷的性能，为了获得性能优良的 ZTA 陶瓷，首先要制备出高纯、超细、分散均匀和无团聚的粉体。ZTA 粉体的制备方法包括共沉淀法、溶胶－凝胶法（sol-gel）、醇盐水解法及机械混合法等。

1）共沉淀法　此法是在混合金属盐溶液中添加沉淀剂，得到各成分均匀混合的沉淀，然后将沉淀热分解，即可得到 ZTA 粉体。其工艺流程如图 2.3-47 所示。

采用共沉淀法制备 ZTA 粉体时，影响因素通常有前驱体溶液的种类和浓度、pH 值、反应温度以及沉淀剂的加入方式。利用该法可以制备高纯度、超细、组成均匀、烧结性能良好的 ZTA 粉体，又因其工艺简单实用，价格较低，所以在生产中应用很广。

2）溶胶-凝胶法　此法是将浓度高的金属氧化物或氢氧化物的溶胶变为凝胶，干燥后煅烧得到氧化物粉末。其工艺流程如图 2.3-48 所示。

溶胶-凝胶法所采用的前驱体一般是商业金属盐（有机或无机的），在水溶液中水解，通过控制溶液的 pH 值，使水解产物聚合。随着 pH 值增加，聚合度增加，并且可能产生聚合结构的变化，从以 OH^- 桥联为主到以 O^{2-} 桥联为主，

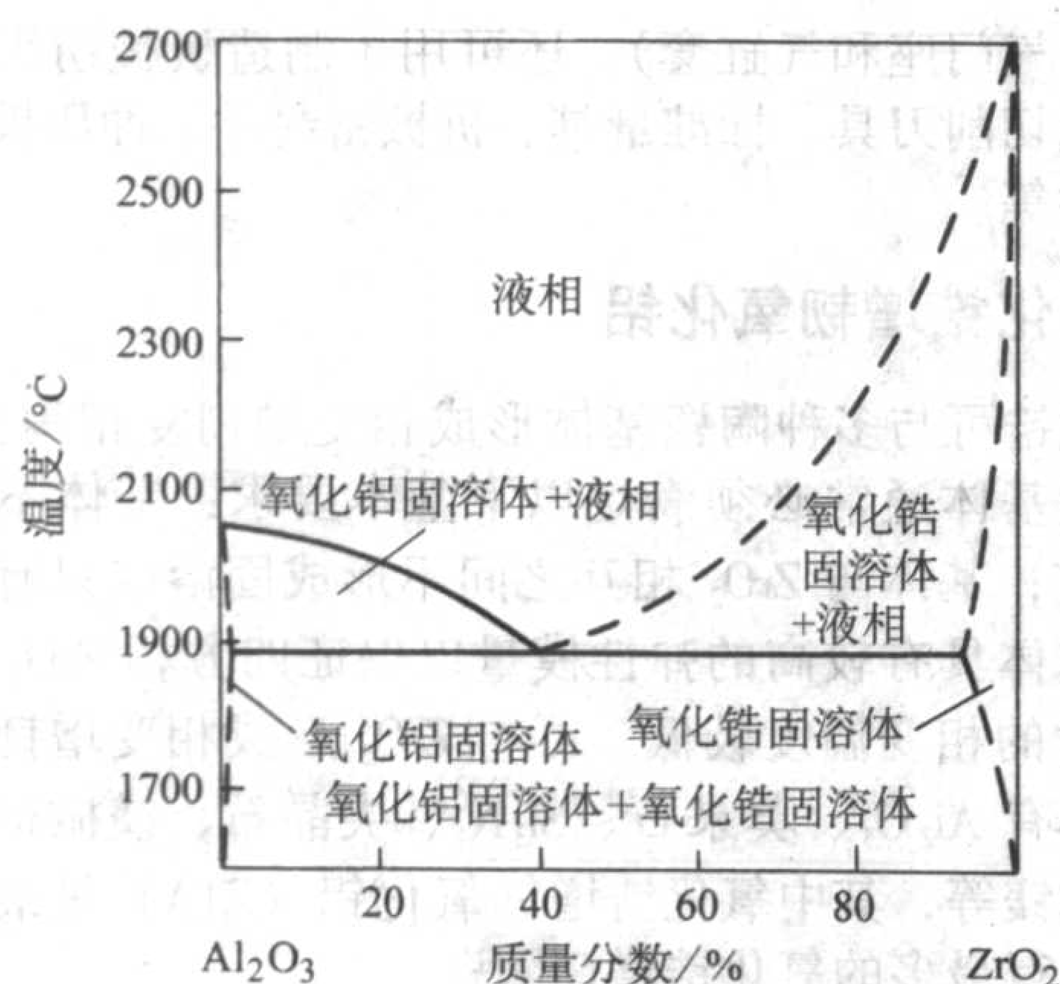


图 2.3-46 Al_2O_3-ZrO_2 二元相图

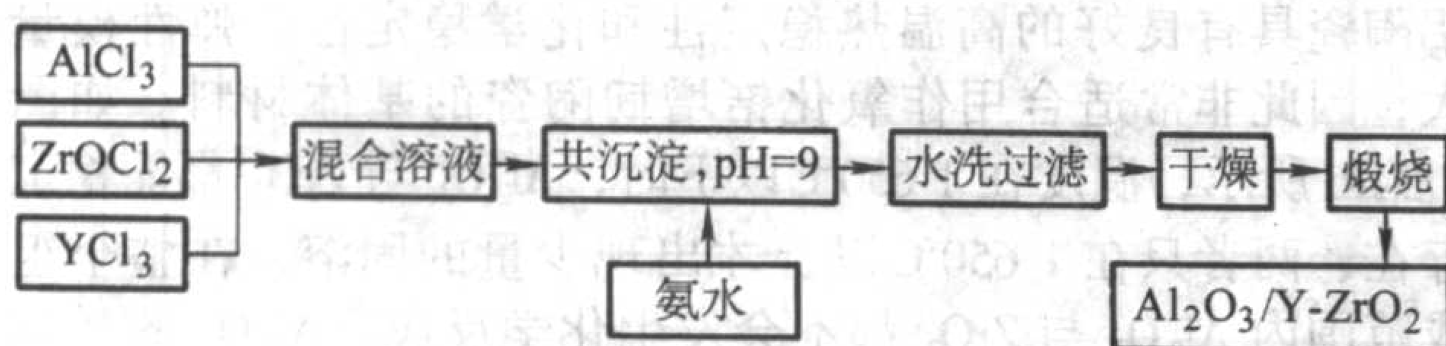


图 2.3-47 共沉淀法制备 ZTA 粉体工艺流程

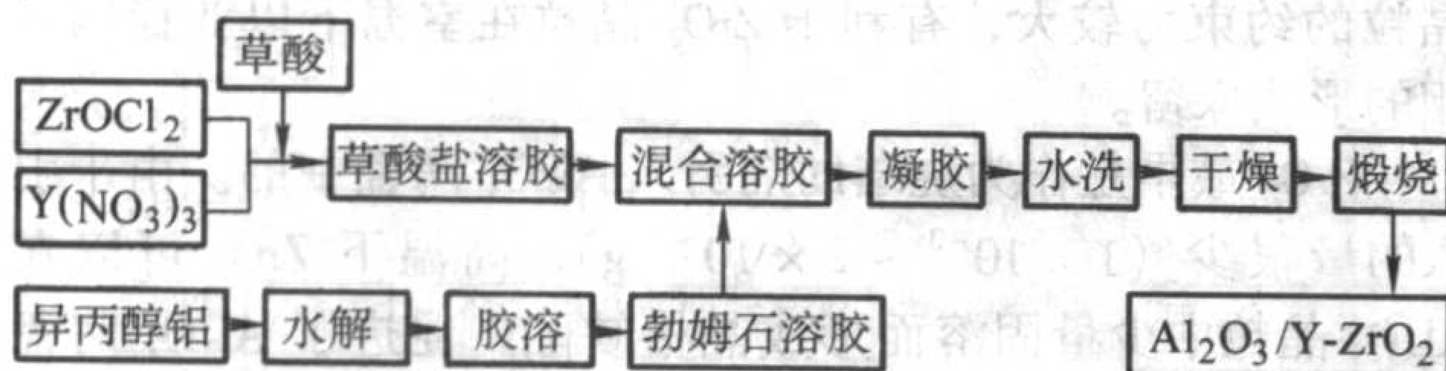


图 2.3-48 溶胶-凝胶法制备 ZTA 粉体工艺流程

这样，聚合体可以包含大量的金属离子。溶胶-凝胶法主要受溶液的 pH 值、溶液的离子浓度、反应温度和时间等因素控制。

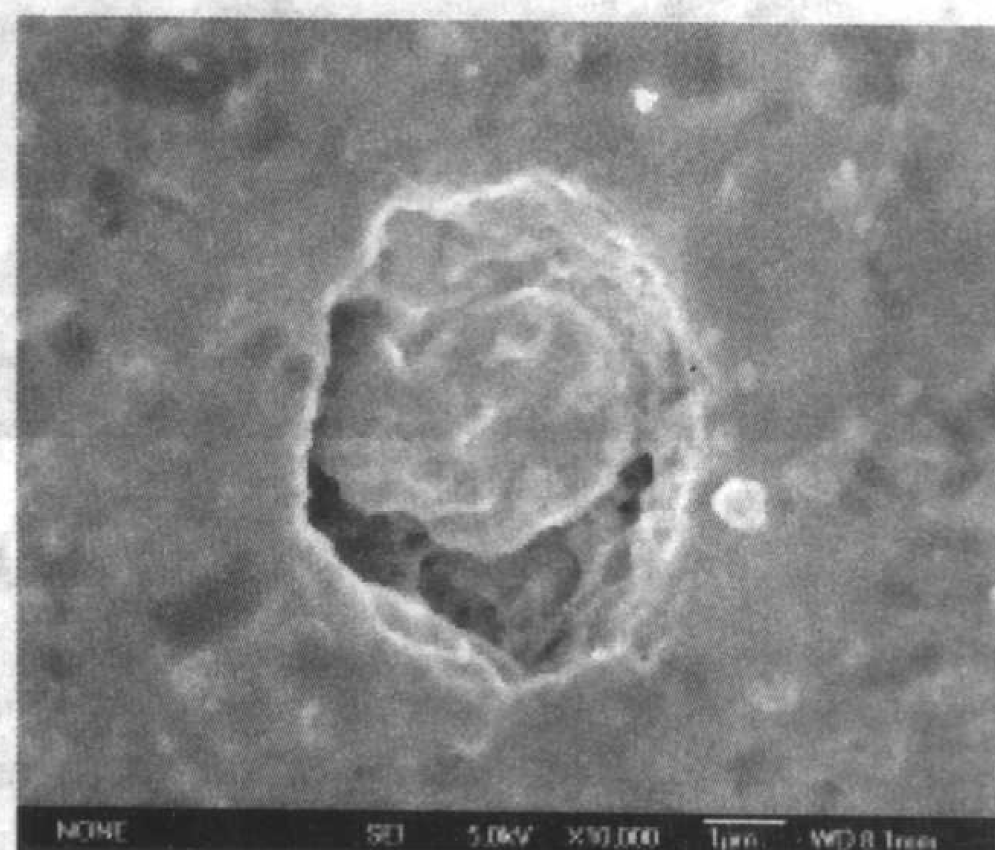
3）醇盐水解法　金属醇盐M(OR)$_n$（M 为金属元素，R 为烷基），遇水易分解为醇和氧化物或水合物。醇盐水解时因不需添加其他阳离子或阴离子，所以能够得到高纯度的生成物。而且通过选择水解条件能获得颗粒尺寸为 1 nm 至几十纳米的化学组成均一的复合氧化物粉末。Fujita 等采用 $Al[OCH(CH_3)C_2H_5]_3$ 和 $Zr(OC_4H_9)_4$ 作为起始原料，溶于异丙醇中，搅拌均匀后，滴入水和异丙醇的混合溶液，使醇盐水解，干燥、煅烧，制得 ZTA 粉末。醇盐水解法主要受水/醇盐比、水解温度等因素的影响。

4）机械混合法　采用商业 Al_2O_3 和 ZrO_2 粉体，通过机械混合，从而制得 ZTA 粉体。但由于 Al_2O_3 和 ZrO_2 往往存在团聚体，而机械混合很难破碎这些团聚体并使两者混合均匀，所以在制备 ZTA 粉体时，可采用调整 pH 值、添加分散剂、超声分散等方法，以减少团聚，增加粉体的均匀性。

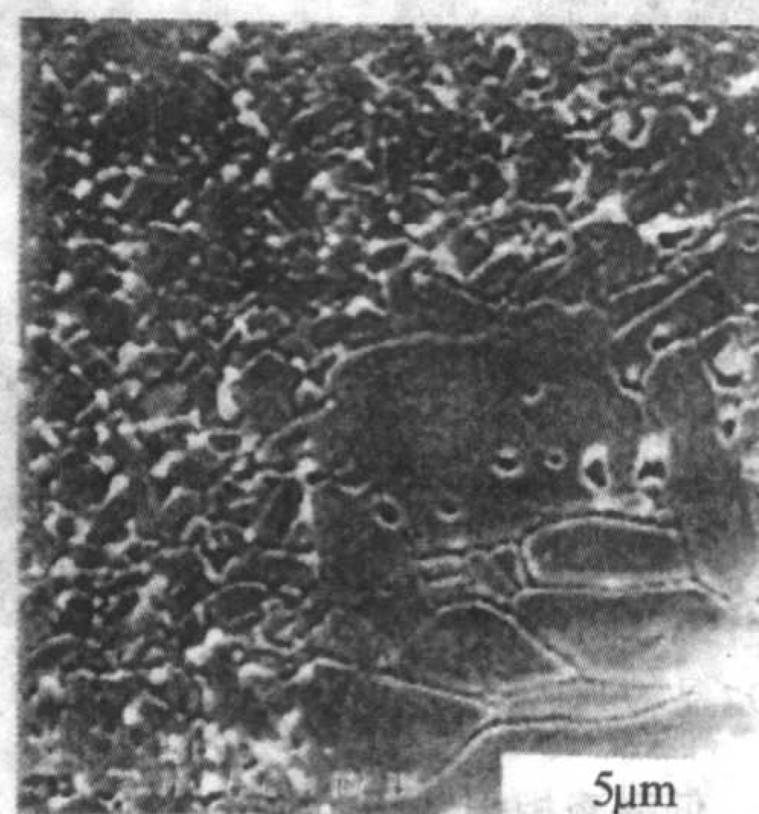
(2) 烧结

1）无压烧结　ZTA 陶瓷的烧结一般为固相烧结，烧结温度较高。由于 Al_2O_3 与 ZrO_2 的烧缩率不同，以及粉体中团聚体的存在，无压烧结 ZTA 陶瓷时常常形成差分烧结。F.F.Lange 等通过对 ZTA 显微结构的观察，发现样品的断裂源处存在像裂纹一样的环状缺陷，如图 2.3-49a 所示。这是由于团聚体与周围基体形成差分烧结而引起的。在 ZTA 的素坯中，团聚体与周围基体相比，具有较高的密度。因此无压烧结时，团聚体比周围基体的烧结速率低，从而在团聚体与基体间形成环状缺陷。

对于 ZrO_2 而言，它具有足够的自扩散能力，可以与晶界一起移动。因此，ZrO_2 对晶界产生了作用力，限制了 Al_2O_3 的晶粒生长。若 ZrO_2 晶粒均匀分布在绝大多数的晶界上，此时它对晶粒生长的抑制效果最为显著。要达到这一效果，通常要求 ZrO_2 的含量大于 5%（体积分数），并且为细晶粒、分散均匀。当 ZrO_2 晶粒在基体中分布不均匀时，可以观察到异常的晶粒生长，如图 2.3-49b 所示。ZrO_2 对基体致密化的影响与气孔的影响相似，但气孔可以通过物质传输而排除。



(a)



(b)

图 2.3-49 (a) ZTA 陶瓷中由于差分烧结导致的团聚体/基体内部环状缺陷；(b) 1 550℃、3 h 无压烧结的 ZTA 陶瓷中，由于混合不均导致的 Al_2O_3 晶粒异常长大

ZrO_2 通常以两种形貌存在于 ZTA 陶瓷中。一种是形状不规则的晶间 ZrO_2 晶粒（常位于多晶粒交界处），另一种是球形的晶内 ZrO_2 晶粒。晶间粒子的尺寸一般大于晶内粒子的尺寸。在 ZTA 的烧结过程中，ZrO_2 晶粒通过两种不同的生长机理而长大，即 Ostwald 成熟机理和聚结机理。在 Ostwald 成熟机理中，大晶粒在消耗小晶粒的基础上而生长。在聚结机理中，Al_2O_3 晶界的迁移使小尺寸的 ZrO_2 晶粒发生聚结而生长，小尺寸的 Al_2O_3 晶粒的消失使 ZrO_2 晶粒能够相遇、聚结，从而生长成大晶粒（见图 2.3-50）。实验证明晶间 ZrO_2 的生长通常为聚结过程，遵循 $r \propto t^{0.25}$ 规则，由 ZrO_2 颗粒的迁移速率所控制。而晶内 ZrO_2 的生长速率要慢得多，它由界面扩散所控制。

Al_2O_3-ZrO_2 陶瓷中的 ZrO_2 与 Al_2O_3 对晶粒生长的抑制作用是相互的。与单相陶瓷相比，复相陶瓷中各相的晶粒尺寸均较小。F.F.Lange 和 M.M.Hirlinger 研究了 Al_2O_3 对 ZrO_2 基体的致密化与显微结构的影响。结果表明，当 ZrO_2 的晶粒尺寸为 Al_2O_3 的 1.5 倍时，才观察到 Al_2O_3 对 ZrO_2 晶粒生长的抑制作用。这种抑制作用随 Al_2O_3 含量的增加而增强。

少量的 MgO 加入到 Al_2O_3 中可以使其获得近 100% 的致密度。在 ZTA 中加入少量的 MgO 也同样有利于其致密化和显微结构的控制。MgO 的加入有两个主要作用：MgO 对致密化的促进作用以及 MgO 对 ZrO_2 的稳定作用。添加剂对力学性能的影响是通过改变晶粒尺寸和烧结密度来实现的。

以 TiO_2-MnO_2/CaO-Al_2O_3-SiO_2 玻璃为复合烧结助剂，在无

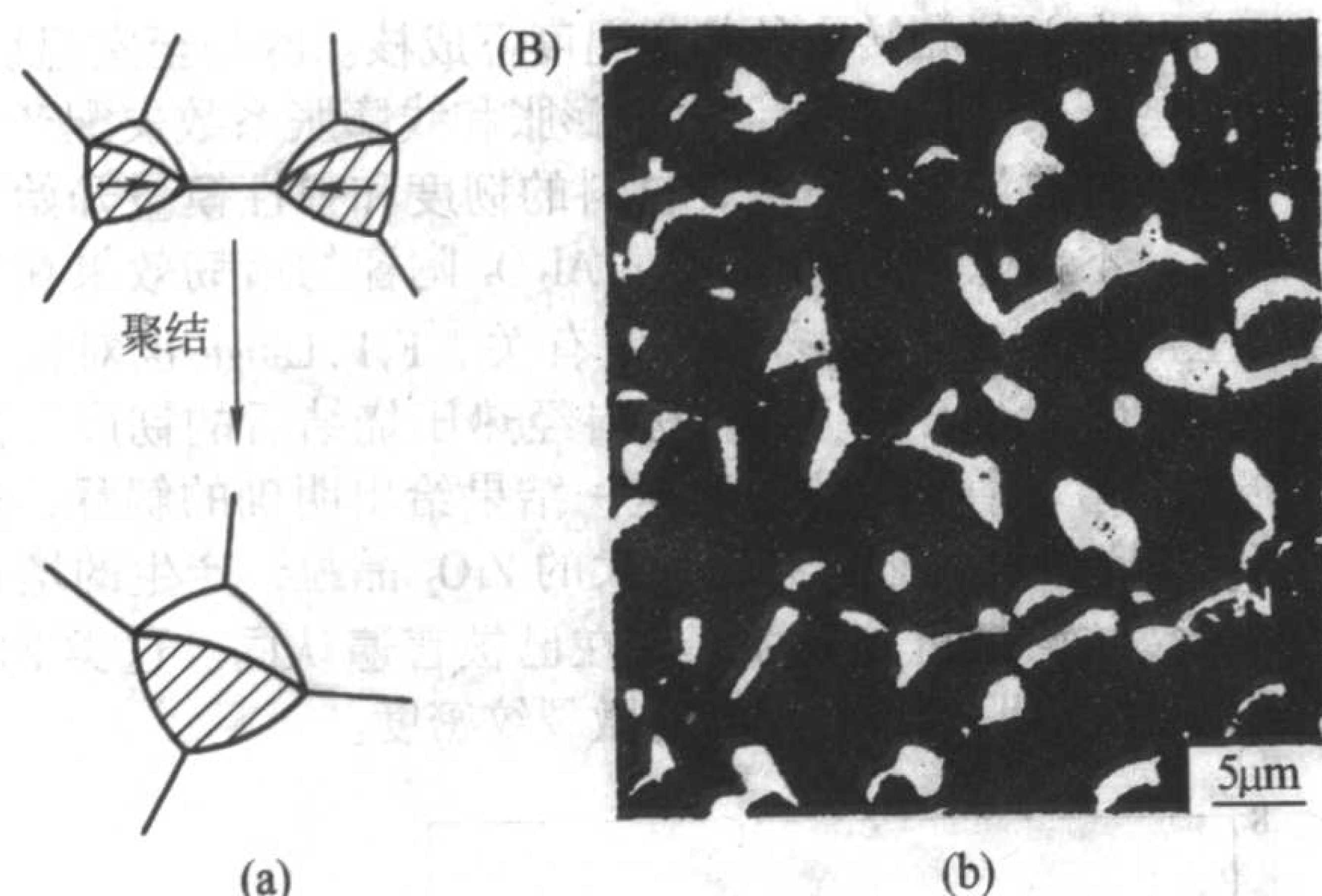


图 2.3-50 (a) ZrO_2 晶粒聚结过程示意图;(b) 通过聚结方式长大的 ZrO_2 晶粒的显微结构(5%ZrO_2,体积分数,1 700℃、2 h,白色的为 ZrO_2 晶粒)

压烧结时没有差分烧结现象,而且可以使 ZTA 陶瓷在较低的温度下(1 400℃)获得致密,并具有良好的室温力学性能。

2)热压烧结 利用热压烧结可以显著促进 ZTA 陶瓷的致密化。与无压烧结相比,热压烧结的优点是可以克服差分烧结(见图 2.3-51),这有利于显微结构的控制和力学性能的提高。然而,热压烧结由于加压方式的影响,会在基体中引入残余应力,它影响了 ZrO_2 晶粒的相变,使材料的力学性能表现出各向异性。

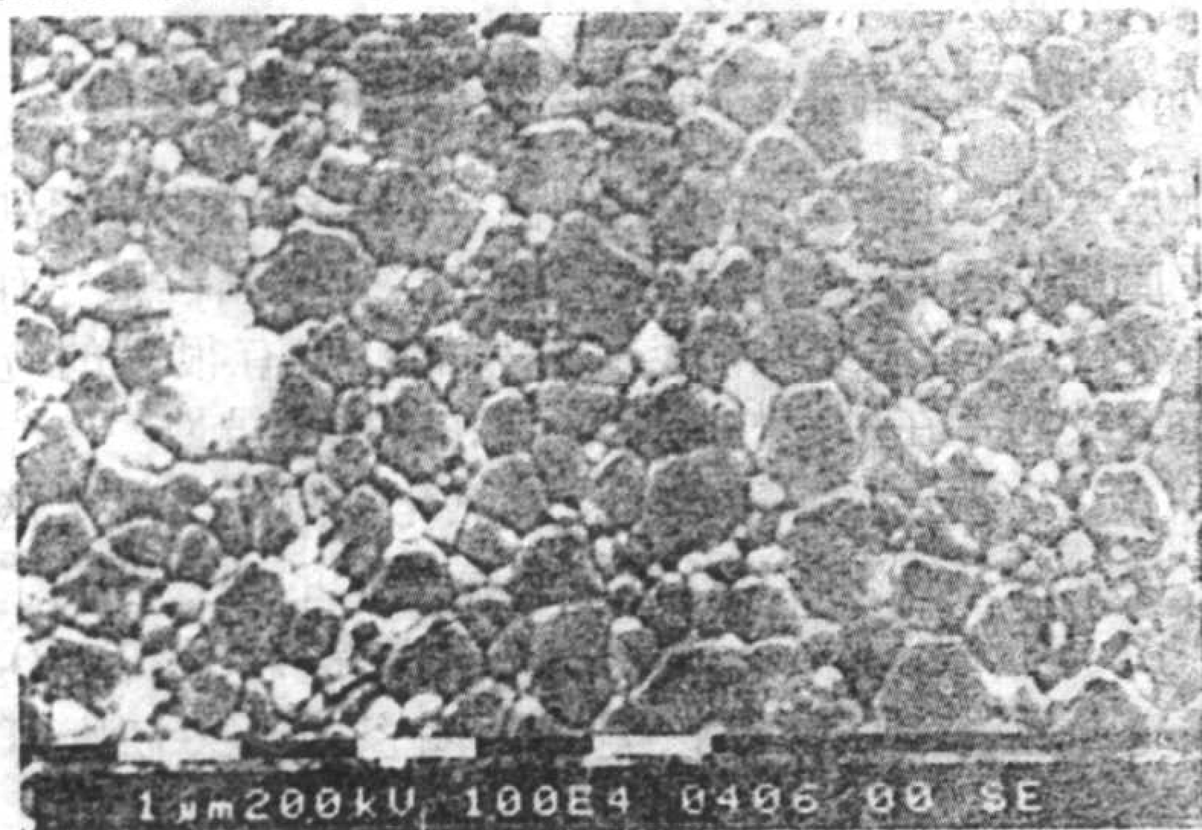


图 2.3-51 热压烧结 ZTA 陶瓷(15%ZrO_2,体积分数)的显微结构

热压烧结 ZTA 陶瓷的颜色随 ZrO_2 含量的增加由轻灰色逐渐变为黑色,而且在样品内外也可以观察到颜色梯度,由内向外逐渐变黑。样品的颜色与 ZrO_2 晶粒中的氧空位有关。ZrO_2 在石墨模具形成的还原气氛中会生成氧空位。1 200~1 400℃ 于大气环境中热处理 20~30 h 后又可将其还原为白色。另一个常观察到的现象是在石墨模具中热压烧结的样品会有表面裂纹。这也是由氧空位梯度所导致,缺氧的 ZrO_2 晶粒具有较小的摩尔体积。

3)热等静压烧结 与无压烧结相比,热等静压烧结(HIP)可以显著促进 ZTA 陶瓷的致密化,显微结构中的晶粒尺寸较小,缺陷尺寸(约 10 μm)也比无压烧结样品的(50~500 μm)小,因而提高了 ZTA 陶瓷的抗弯强度,高温强度也得到很大改善。与热压烧结样品相比,热等静压烧结的 ZTA 陶瓷的显微结构具有更好的各向同性和均匀性。

热等静压烧结通常有两种形式,一种是直接热等静压烧结,另一种是预烧后再热等静压烧结。

S.Hori 等研究了热等静压烧结 ZTA 陶瓷的显微结构和性能后发现,其四方相晶粒具有很强的抗相变能力,因而导致材料的断裂韧度降低(与无压烧结相比)。

2.5.2 ZTA 陶瓷的增韧机制

ZTA 陶瓷中的增韧机制与 ZrO_2 晶粒从四方相向单斜相转变时产生的体积膨胀和切应变有关。主要增韧机制有应力诱导相变增韧、微裂纹增韧、表面压应力和裂纹弯曲。可参见 2.1.4 节。

2.5.3 ZTA 陶瓷的显微结构与力学性能

根据显微结构的不同,可以将 ZTA 陶瓷分为以下四类:不含稳定剂的 ZTA 陶瓷、部分稳定 ZrO_2(PSZ)增韧 Al_2O_3 陶瓷、部分稳定 ZrO_2(PSZ)团聚体增韧 Al_2O_3 陶瓷、具有二元结构的 ZrO_2 增韧 Al_2O_3 陶瓷。其典型结构如图 2.3-52 所示。不同结构的 ZTA 陶瓷由于具有不同的增韧机制,因而导致其力学性能表现出较大的差异。

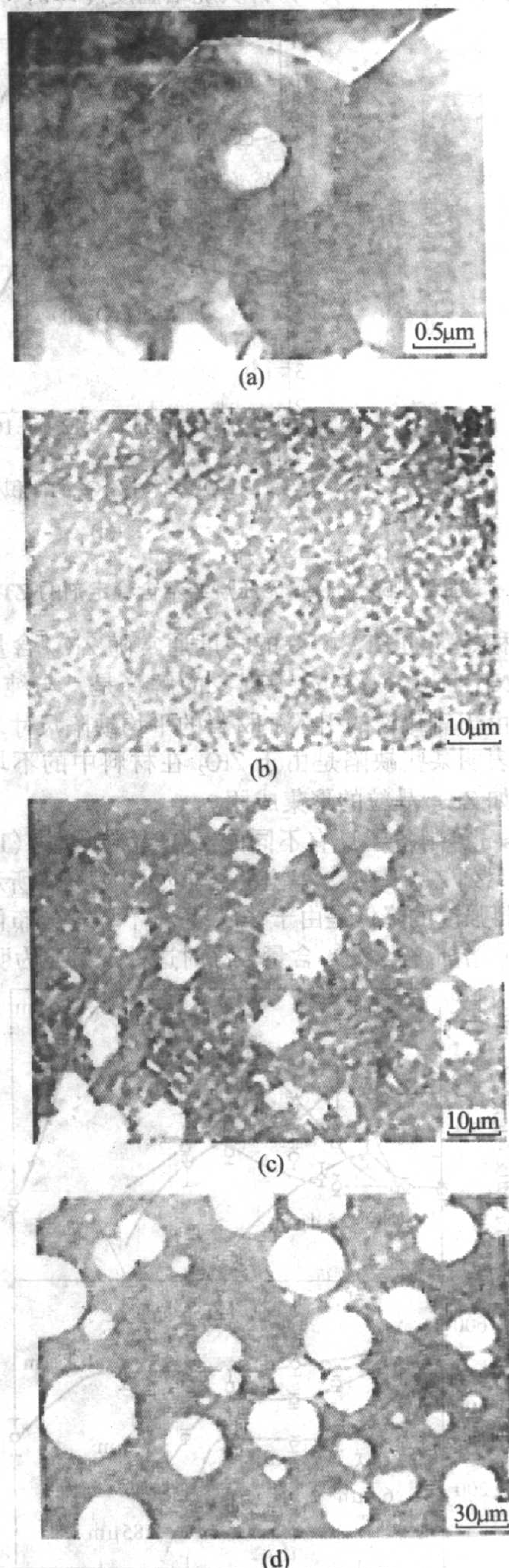


图 2.3-52 (a) 不含稳定剂的 ZTA 陶瓷的 TEM 照片,图中显示了相变在晶界处引起的微裂纹;(b) PSZ 增韧 Al_2O_3 陶瓷的显微结构;(c) PSZ 团聚体增韧 Al_2O_3 陶瓷的显微结构;(d) ZTA 陶瓷的二元结构

1)不含稳定剂的氧化锆增韧氧化铝陶瓷 1976 年,N.Claussen 首次报道了不含稳定剂的 ZTA 陶瓷的力学性能,

如图2.3-53a所示。它是将商业Al_2O_3粉分别与不同颗粒尺寸（0.3 μm和1.25 μm）的ZrO_2粉混合后无压烧结而成。ZrO_2晶粒由四方相向单斜相转变时，产生的体积膨胀与切应变会在材料中引起微裂纹，阻碍了内部裂纹的扩展。因此，与Al_2O_3单相陶瓷相比，材料韧度的增加是由于出现了微裂纹。N.Claussen认为，如果ZrO_2的晶粒尺寸稍大于其临界尺寸，且分散均匀，材料的韧度还可得到进一步提高。

N.Claussen等通过进一步的实验证明了上述机理。他们制备了含15%（体积分数）ZrO_2的ZTA陶瓷，具有良好的室温断裂韧度（11 $MPa\cdot m^{1/2}$）。材料从烧结温度冷却时，微裂纹在低于四方相向单斜相转变的相变温度下成核。冷却至室温后，随着时间的延长（至12 h），由于膨胀和线膨胀系数失配产生的应变使裂纹数量显著增加，材料的韧度和弹性模量开始下降。因此，不含稳定剂的ZrO_2对Al_2O_3陶瓷的增韧效果在很大程度上与微裂纹的成核与扩展有关。F.F.Lange也对该类ZTA陶瓷进行了深入的研究。材料经热压烧结后的韧度如图2.3-53b所示。尽管他并没有对这一结果给出明确的解释，但在Al_2O_3陶瓷中引入比临界尺寸大的ZrO_2晶粒，产生的增韧效果与微裂纹增韧机制有关，现在已被普遍认同。这类ZTA陶瓷的低硬度表明其具有较高的微裂纹密度。

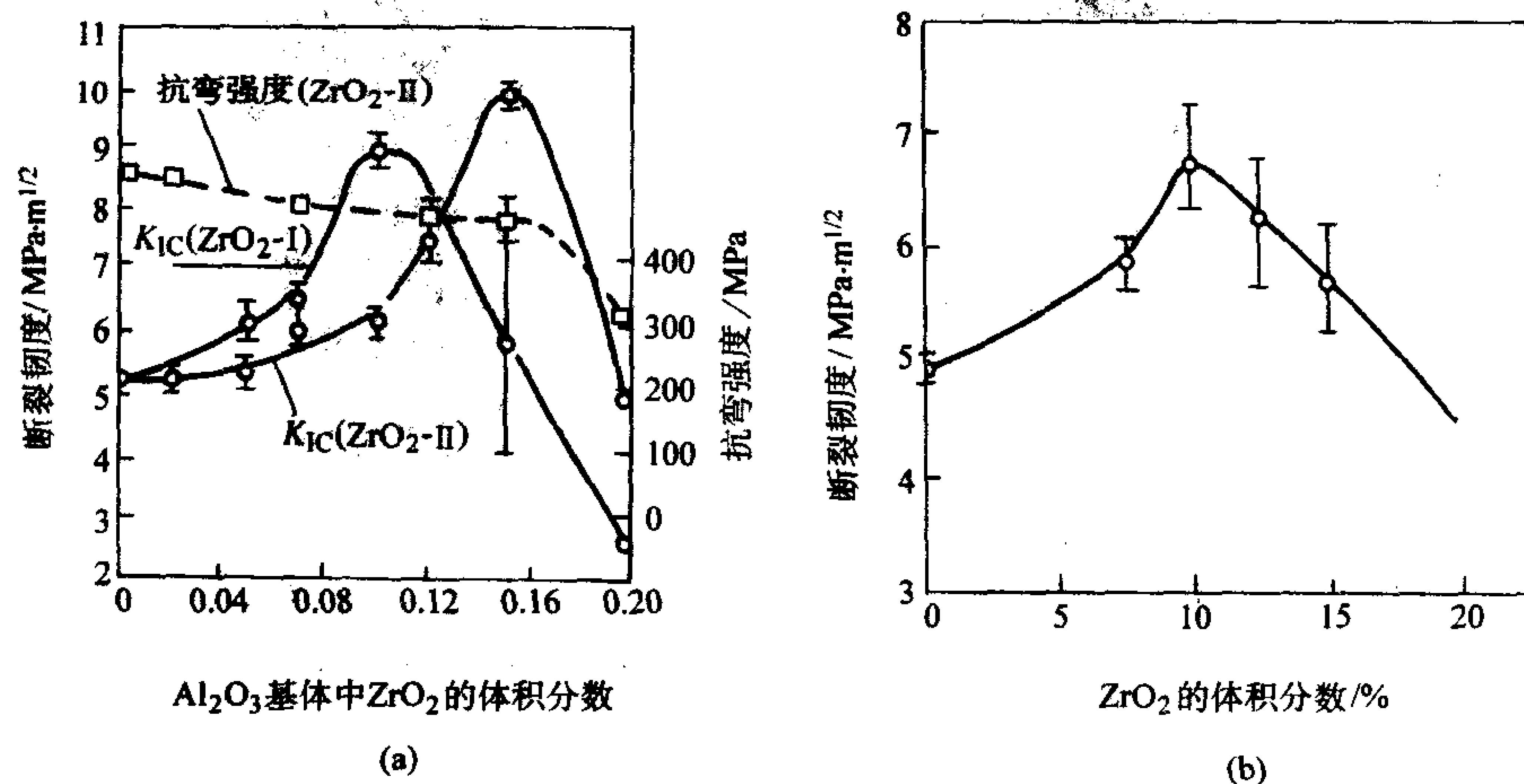


图2.3-53　(a) 无压烧结不含稳定剂的ZTA陶瓷的力学性能　(b) 热压烧结不含稳定剂的ZTA陶瓷的断裂韧度

不含稳定剂的ZTA陶瓷的强度通常随ZrO_2含量的增加而降低。N.Claussen等对这一现象的解释是，与纯Al_2O_3陶瓷相比，由于氧化锆的引入，材料的平均缺陷尺寸增加。研究结果也表明某些缺陷是由于ZrO_2在材料中的不均匀分布所致，例如ZrO_2晶粒的聚集成团。

Claussen等制备了具有不同的ZrO_2晶粒尺寸（1.25～5.4 μm）的一系列ZTA陶瓷，得出的结果如图2.3-54所示。他们认为，材料强度的降低是由于ZrO_2晶粒不均匀分布而导致临界缺陷尺寸增加，当ZrO_2含量较高时这种现象尤为明显。

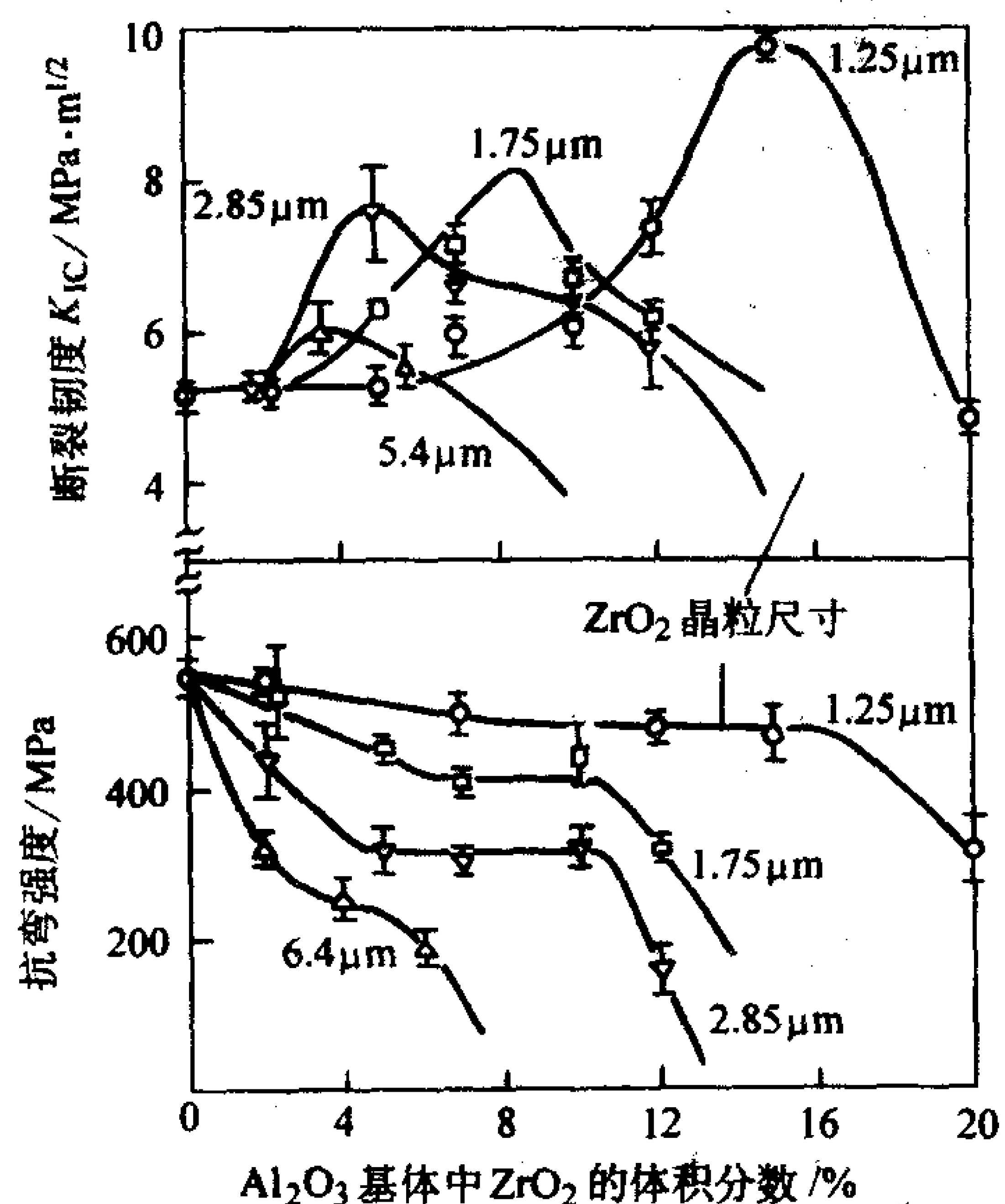


图2.3-54　ZrO_2含量与晶粒尺寸对力学性能的影响

Wang和Stevens在综合前人研究的基础上，认为微裂纹的稳定性对材料的强度和韧度有重要作用。只有那些由低含量、小尺寸的氧化锆晶粒形成的稳定微裂纹，才能起到增韧作用。而微裂纹的稳定性与氧化锆的含量和晶粒尺寸有关。

不含稳定剂的ZTA陶瓷在耐火材料中有很好的应用价值。微裂纹的存在可使材料具有良好的抗热震性。

2）PSZ（部分稳定ZrO_2）增韧氧化铝陶瓷　对于这一类陶瓷，其制备方法和力学性能与显微结构的关系得到了广泛研究。用于部分稳定ZrO_2的稳定剂通常是Y_2O_3和CeO_2。据文献报道，通过无压烧结该类ZTA陶瓷的断裂韧度可以达到10 $MPa\cdot m^{1/2}$。

对这类陶瓷最初的研究是其力学性能与PSZ含量的关系。随后F.F.Lange利用热压烧结制备了一系列样品，使用的是亚微米尺寸的Al_2O_3粉和PSZ粉。力学性能的测试包括抗弯强度、断裂韧度、弹性模量和硬度，其结果如图2.3-55所示。在Al_2O_3基体中引入四方相ZrO_2可以使强度和韧度显著提高。韧度的增加是由于亚稳四方相的应力诱导相变增韧所致，而强度的增加是应力诱导相变和Al_2O_3晶粒尺寸减小共同作用的结果。在Al_2O_3基体中引入立方相ZrO_2会导致材料的韧度降低，这是由于立方相ZrO_2晶粒与Al_2O_3晶粒在线胀系数上的失配而引起的残余应力所致。这类材料的弹性模量和硬度遵循线性混合规则。

P.F.Becher认为，对于给定尺寸的ZrO_2晶粒，是否会产生自发相变，与其体积分数有关。四方相ZrO_2与Al_2O_3基体间线膨胀系数的差别（α-Al_2O_3为6.0×10^{-6}/℃；四方相-ZrO_2为10.0×10^{-6}/℃）会在材料内部产生张应力。张应力的大小随PSZ含量的提高而增加。当PSZ含量达到临界体积分数时，它产生的张应力等于临界相变应力，此时将产生自发相变。

P.F.Becher从实验上证实了临界体积分数的存在，它的大小与稳定剂和温度有关。当Y_2O_3含量小于1%（摩尔分数）时，由于部分四方相ZrO_2产生自发相变而使可相变的四方相含量减少，导致材料的韧度降低。改变温度可影响相

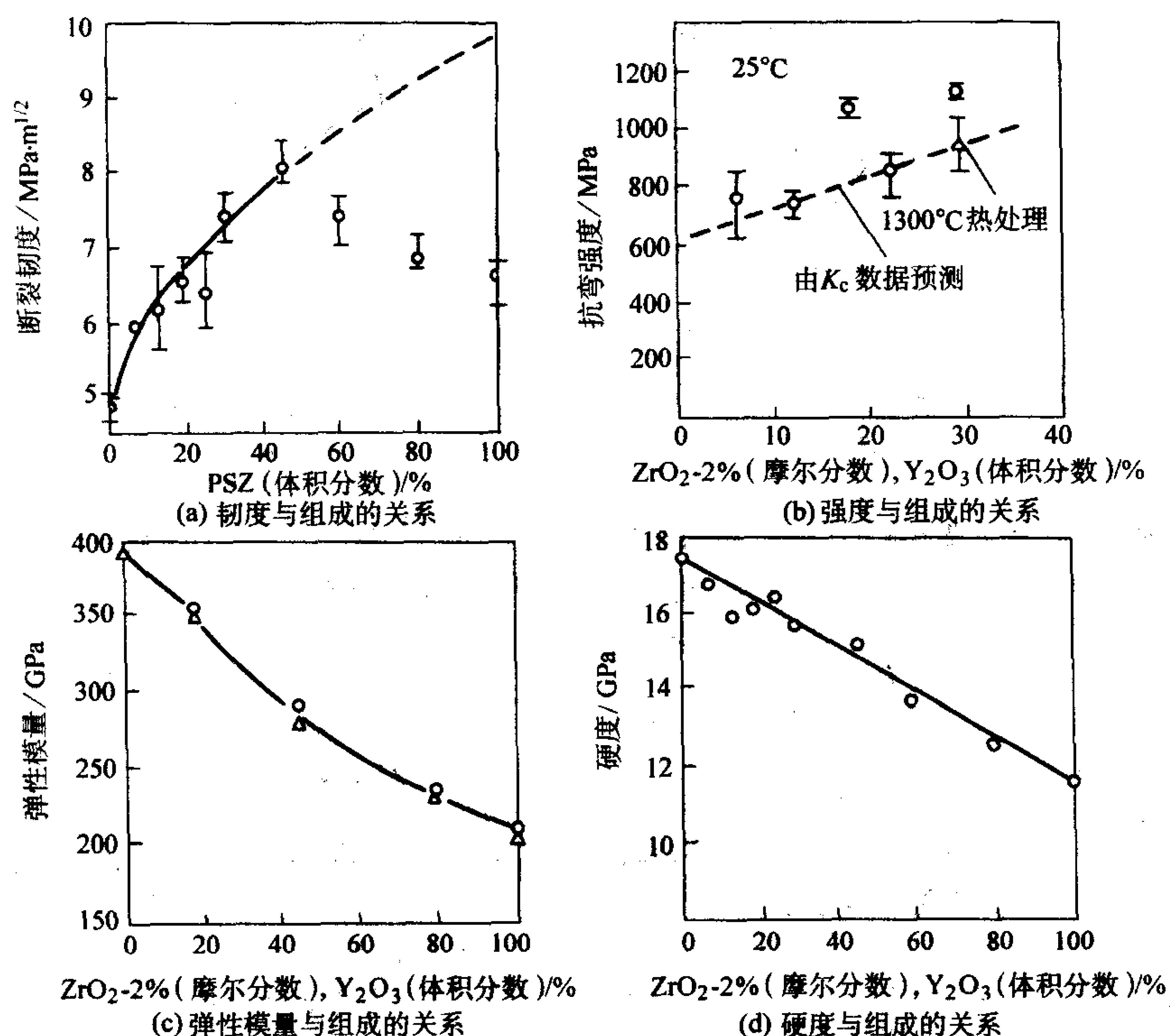


图 2.3-55 热压烧结 PSZ 增韧氧化铝陶瓷的性能

变的化学驱动力，因而也影响了材料的韧度。如图 2.3-56 所示，降低温度将导致相变的化学驱动力增加，这从韧度的增加上可以反映出来。当测试温度下降至 78 K 时，在较高 Y_2O_3 含量时材料的韧度达到最大值。

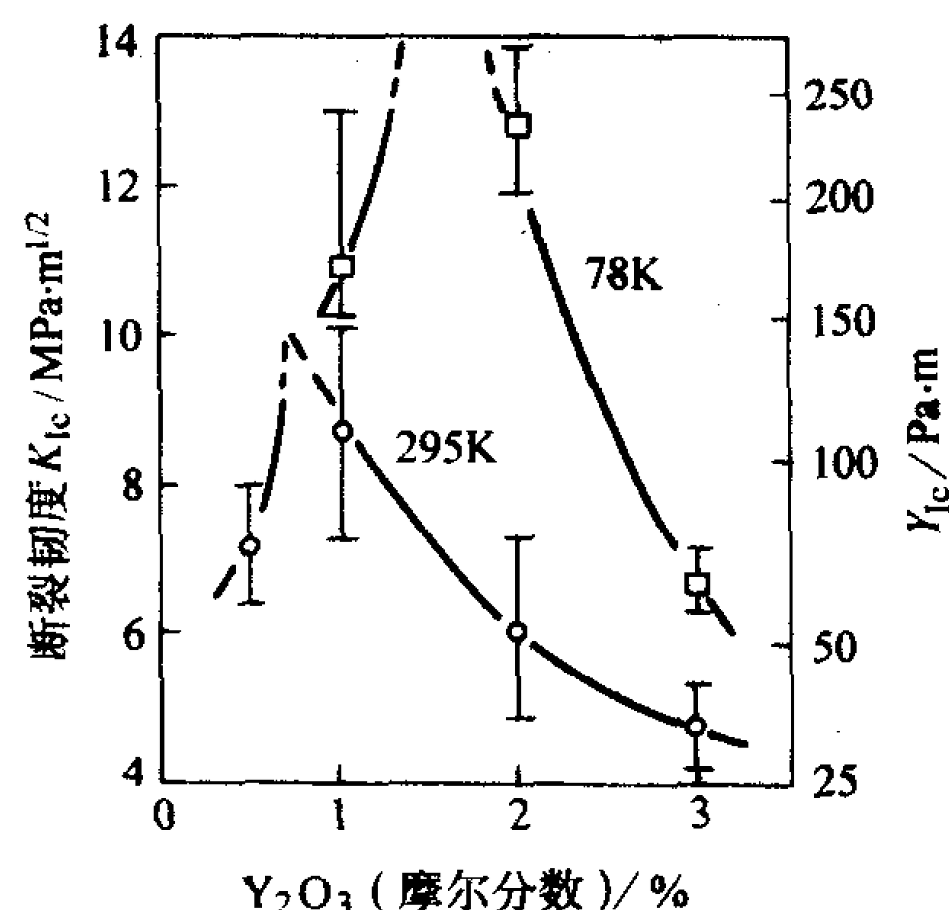


图 2.3-56 温度与稳定剂含量对 PSZ 增韧 Al_2O_3 陶瓷韧度的影响

影响 ZTA 陶瓷显微结构和性能的另一个因素是 PSZ 的晶粒尺寸。A.H.Heuer 等在考虑到相变温度的基础上，研究了 ZTA 陶瓷中不同尺寸 PSZ 晶粒的稳定性。该稳定性可以用来衡量发生相变时所需应力的大小。对于大尺寸的四方相 ZrO_2 晶粒，由于其相变温度较高，体系中自由能的变化较大，因而材料具有较高的韧度。大晶粒比小晶粒更容易发生马氏体相变。例如，对于 0.6 μm 和 1.5 μm 的晶粒，它们的相变开始温度分别为 400 K 和 1 000 K。因此大晶粒比小晶粒能提供更有效的增韧作用。

材料的强度通常是由其结构中存在的最大裂纹所控制。由格里菲斯方程可知，强度与韧度成正比。在 ZTA 陶瓷中，随着 PSZ 含量的增加，材料韧度获得提高的同时强度也获得提高。然而，具有最大韧度的材料却不能同时具有最高强度。具有最高强度的材料与具有最大韧度的材料相比，其组成中通常含有较多的稳定剂。这表明抗弯强度是由临界相变应力所决定。

N.Ruhle 等研究了当 PSZ 含量保持恒定时，材料中的相含量对力学性能的影响，如图 2.3-57 所示。从图中可以明显地看到，通过控制四方相与单斜相的百分比，可以获得具有较好综合性能（抗弯强度与断裂韧度）的 ZTA 陶瓷。

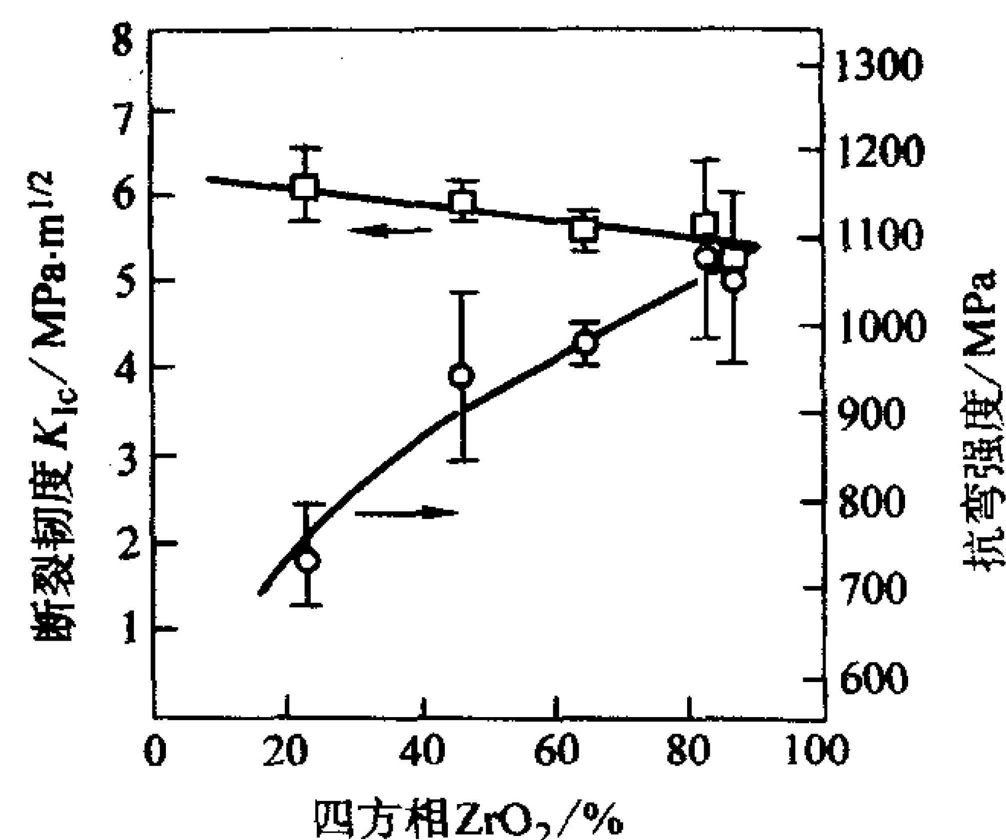


图 2.3-57 PSZ 含量恒定时，四方相含量对力学性能的影响

有报道指出，在 ZTA 陶瓷中观察到的相变带与 TZP 陶瓷中的不同。ZTA 中的相变在几何上是一个不均匀的过程，这一点可以通过孤立的相变晶粒与相变带间的距离而得到证明。位于晶界上的具有不规则形状的 ZrO_2 晶粒，在外应力作用下将优先转变为单斜相，因为这种 ZrO_2 晶粒的某些部位有着高的应力集中。

F.F.Lange 对 ZTA 陶瓷的高温力学性能也进行了深入的研究，研究结果如图 2.3-58 所示。温度对力学性能的影响与相变化学自由能的变化有关。随着温度的增加，相变自由能减少，相变驱动力降低。相变增韧机制在相变温度处中止。这一点清楚地反映为强度和韧度均随着温度的增加而降低。在此基础上，F.F.Lange 提出了下列关系式来描述 ZTA 的韧度与温度的关系：

$$K_C = A - mT$$

式中，T 为温度；A 和 m 均为常数。

Li 等利用单边开槽法（SENB）测量了 ZTA 陶瓷（含 5% 四方相 ZrO_2，体积分数）韧度与温度的关系。当温度低于 900℃

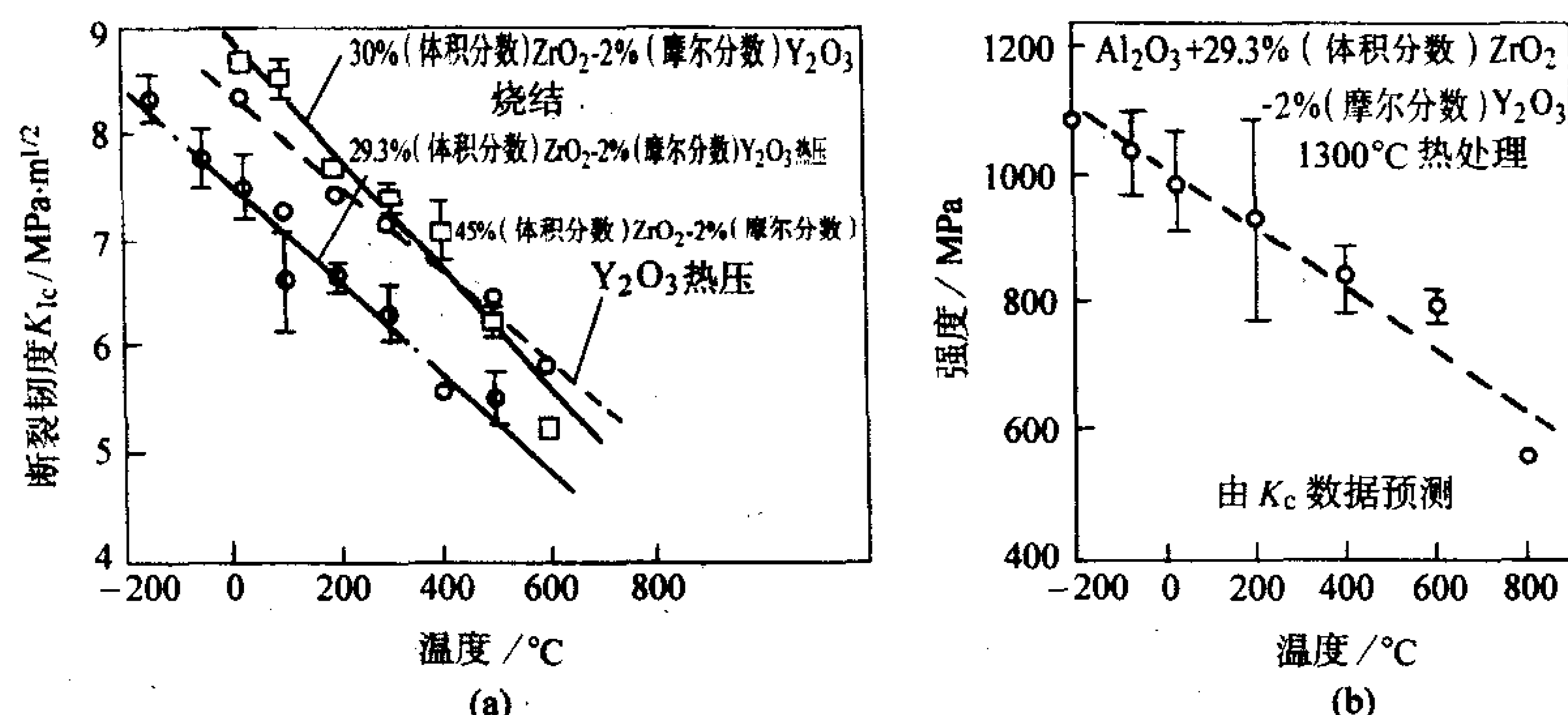


图 2.3-58　(a) 温度及烧结方法对 ZTA 陶瓷韧度的影响；(b) 温度对热压烧结 ZTA 陶瓷的强度的影响

时，韧度几乎为常数。而当温度升至 1 000℃时，韧度剧烈下降。这一温度通常认为是四方相向单斜相转变的相变温度。

ZTA 陶瓷的力学性能与其显微结构有关。N. Claussen 和 M. Ruhle 认为，如果某种显微结构有利于韧度的提高，则必然也有利于强度的提高。对于 ZTA 陶瓷而言，理想的显微结构是所有的 PSZ 晶粒都位于晶界上，并且是以不规则形状和高体积分数均匀分布的，而 Al_2O_3 最好是小尺寸的等轴状晶粒。然而实际上这种显微结构可能更适合于强度的提高。高的韧度值通常是在含有中等尺寸的 Al_2O_3 晶粒 (5 μm) 的 ZTA 陶瓷中获得的，且四方相与单斜相同时存在。

以亚微米 Y-PSZ 粉（基体，80%，体积分数）和 Al_2O_3 粉（第二相，20%，体积分数）制备的复相陶瓷，即所谓的超 Z 材料，利用热等静压烧结后具有极高的室温强度 (2 400 MPa)，这是迄今为止报道的有关 ZrO_2-Al_2O_3 复相陶瓷的最大值。同时它也具有较高的室温断裂韧度 (17 MPa·m$^{1/2}$)。该复相陶瓷的显微结构由小于 0.5 μm 的 Al_2O_3 晶粒均匀分布在细晶 ZrO_2 基体中（约 1 μm）。其断裂方式主要为沿晶断裂。高的强度值归因于该材料的细晶结构，而细晶结构是由于热等静压烧结和第二相 Al_2O_3 晶粒对晶界迁移的钉扎所致。目前还没有人用前面提及的增韧机理来解释其力学性能。

3) PSZ 与 TZP 团聚体增韧氧化铝陶瓷　P. A. Evans 和 R. Stevens 首次通过热压烧结制备了由 Al_2O_3 基体和 PSZ 团聚体构成的 ZTA 陶瓷。其显微结构由 Al_2O_3 基体和均匀分布的 PSZ 团聚体组成，团聚体的尺寸约为 5～25 μm，Al_2O_3 的平均晶粒尺寸约为 5 μm，材料中还含有少量的气孔。采用压痕法测量的韧度为 13.5 MPa·m$^{1/2}$，强度为 250 MPa。大尺寸的 PSZ 团聚体与材料中大尺寸的缺陷，是导致材料强度较低的原因。严格控制 PSZ 团聚体的尺寸，并使 Al_2O_3 基体保持为细晶结构，将会使材料的强度获得提高，同时不会导致韧度下降。

J. Wang 和 R. Stevens 利用无压烧结制备了含 TZP 团聚体 (20～50 μm) 的 ZTA 陶瓷。发现材料的韧度和强度均随着 TZP 团聚体含量的增加而呈线性增长，如图 2.3-59 所示。进一步分析表明，该材料中存在着两种增韧机制，TZP 团聚体内为应力诱导相变增韧机制，而 TZP 团聚体/基体的界面上为裂纹偏转机制。

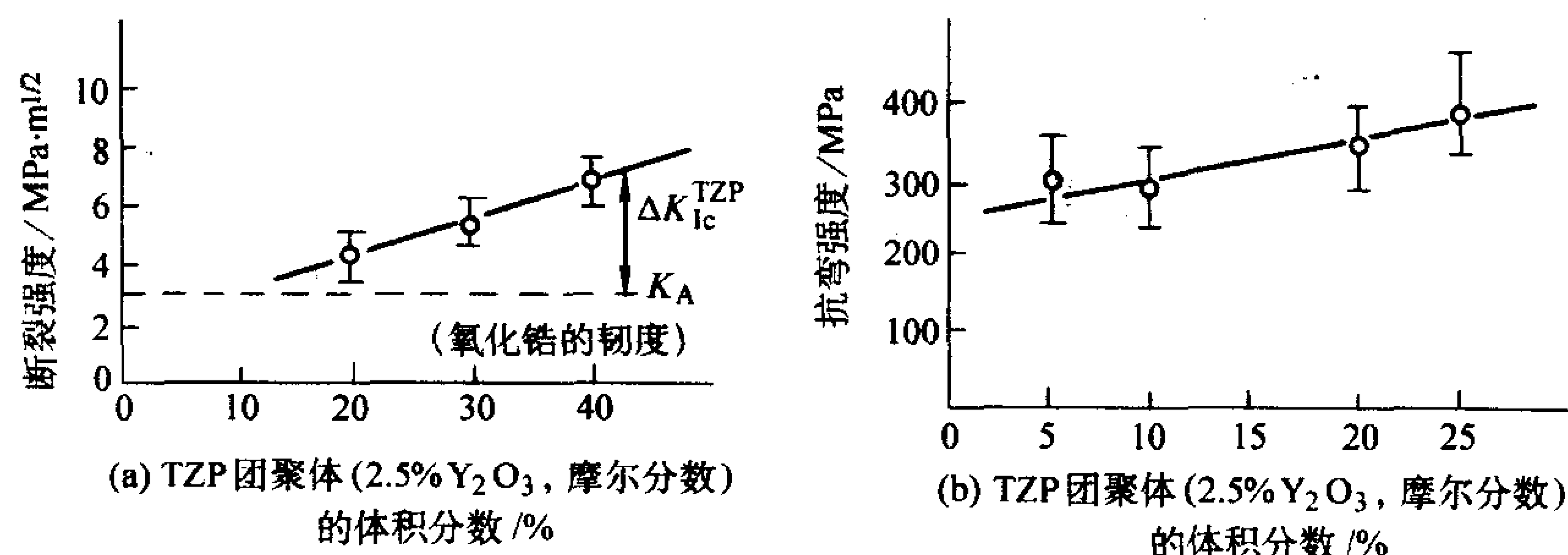


图 2.3-59　无压烧结 ZTA 陶瓷中，TZP 团聚体（含 2.5%Y_2O_3，摩尔分数）含量对 (a) 韧度及 (b) 强度的影响

4) 具有二元结构的 ZTA 陶瓷　尽管文献对于这种结构有许多不同的定义，本文中是指那些在 Al_2O_3 基体中同时包含 ZrO_2 团聚体和 ZrO_2 单晶体的 ZTA 陶瓷。

J. Wang 和 R. Stevens 全面研究了具有二元结构的 ZTA 陶瓷。在其显微结构的设计中考虑了各种不同的增韧机理。由于同时包含了 ZrO_2 团聚体和单晶体，ZTA 陶瓷的韧度得到了改善。如果 PSZ 晶粒和不含稳定剂的 ZrO_2 晶粒分散在 Al_2O_3 基体中，由于单斜相的存在使 ZTA 陶瓷的弹性模量降低，因而会导致对亚稳四方相的约束降低。可是，如果 PSZ 或 TZP 团聚体和不含稳定剂的 ZrO_2 晶粒引入到 Al_2O_3 基体中，那么由单斜相 ZrO_2 晶粒产生的微裂纹而引起的材料弹性模量的降低，并不会对团聚体内部的 PSZ 或 TZP 晶粒产生影响，由于这些晶粒具有较小的晶粒尺寸和共同的约束，仍然保持为四方相。与此同时，在 Al_2O_3 基体中引入大尺寸的 TZP 团聚体 (20～50 μm) 和 ZrO_2 单晶体，能导致裂纹偏转，这一机制与其他可能存在的增韧机制一起使材料的韧度得到提高。

在制备二元结构的 ZTA 时，一个重要的步骤是大尺寸的 PSZ 或 TZP 团聚体在基体中保留和均匀分布。这可以通过将 ZrO_2 粉在与基体混合之前进行预烧而达到，预烧的 ZrO_2 粉是经过喷雾干燥的，颗粒形状为球形。

具有二元结构的 ZTA 陶瓷，可通过无压或热压方法烧结。根据 ZrO_2 单晶体内是否含有稳定剂，又可以将其分为三类（见表 2.3-20）。由表可知，材料中具体是哪些增韧机制起作用，与 ZrO_2 的稳定程度有关。

表 2.3-20　具有二元结构的 ZTA 陶瓷

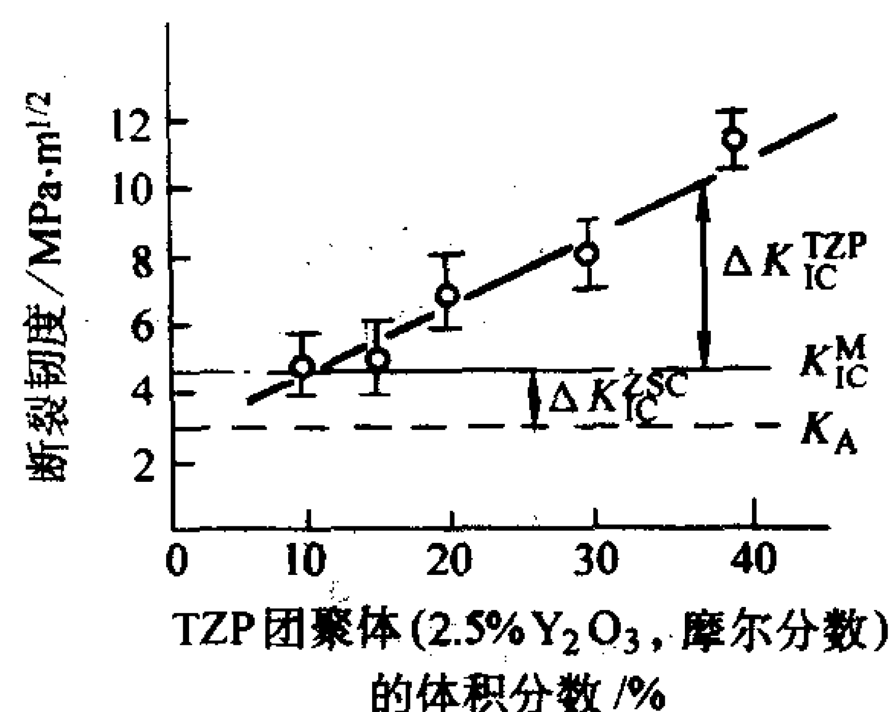
结构	可能存在的增韧机制
1) ZrO_2 单晶体和 TZP 团聚体 (20～50 μm) 增韧的氧化铝陶瓷	应力诱导相变增韧、微裂纹增韧和裂纹弯曲

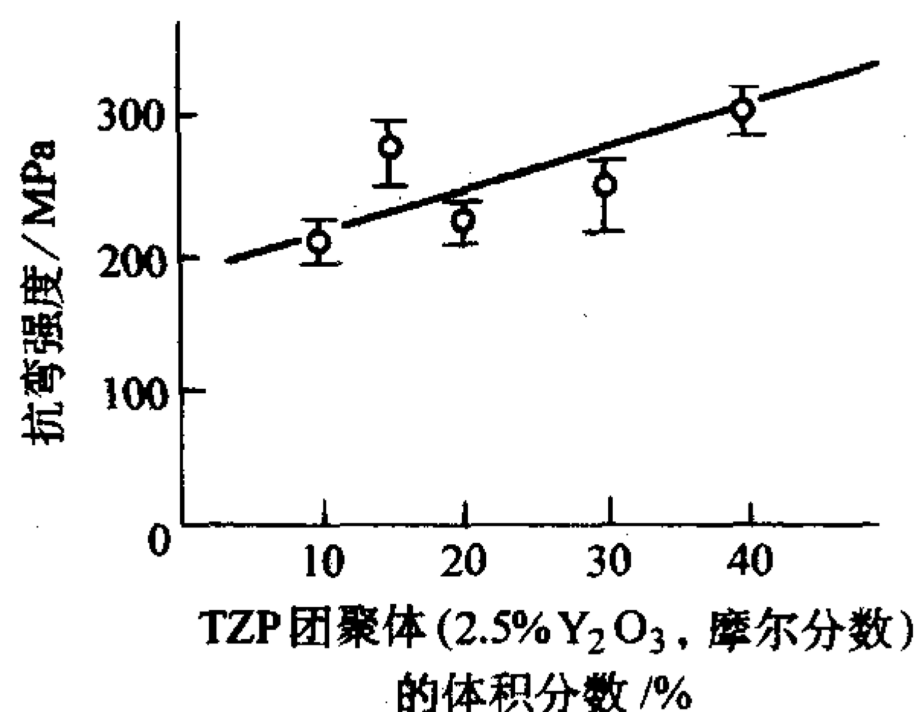
续表 2.3-20

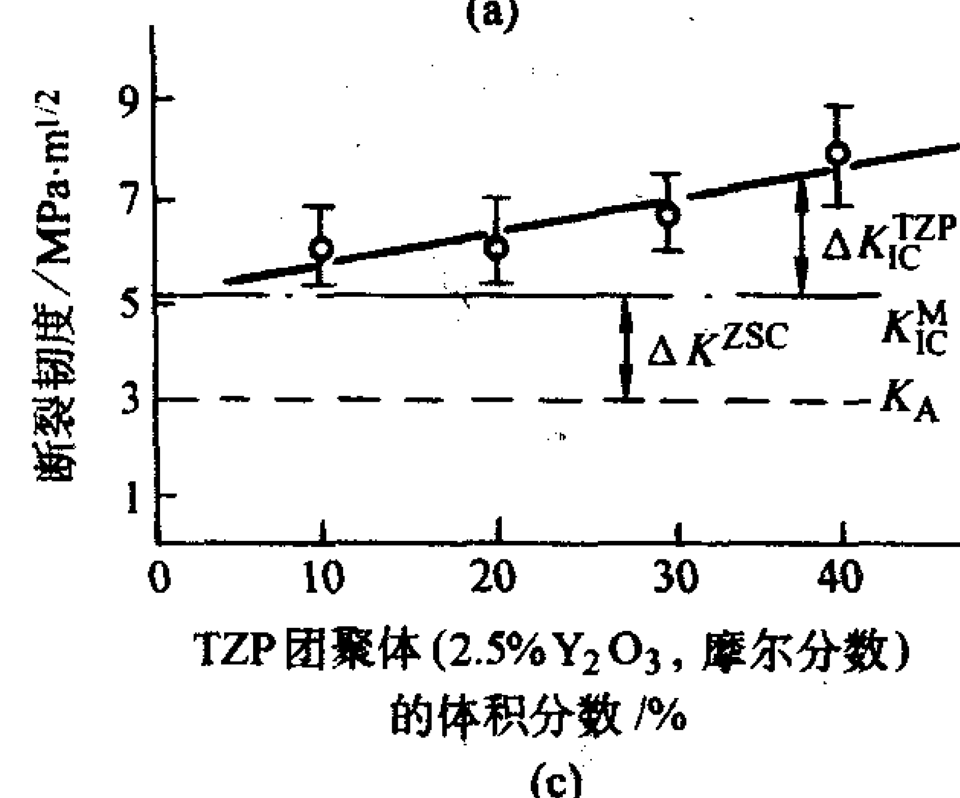
结构	可能存在的增韧机制
2）PSZ 单晶体和 TZP 团聚体（20～50 μm）增韧的氧化铝陶瓷	应力诱导相变增韧和裂纹弯曲
3）ZrO_2 单晶体和 ZrO_2 团聚体（20～50 μm）增韧的氧化铝陶瓷	微裂纹增韧和裂纹弯曲

图 2.3-60 给出了无压和热压烧结的该类材料的力学性能。其显微结构特征见表 2.3-21。

5）四种结构的比较　四种不同结构的 ZTA 陶瓷，由于具有不同的增韧机制，因而具有不同的力学性能。应力诱导相变增韧、表面压应力和裂纹偏转均能够同时起到增韧和增强的作用。相比之下，微裂纹增韧的 ZTA 陶瓷，其韧度增加，但强度却降低，这是由于从烧结温度冷却时或在断裂过程中，临界缺陷尺寸的增加导致微裂纹聚合所致。然而，在 ZTA 陶瓷中微裂纹增韧是一个比应力诱导相变增韧更为有效的增韧机制。当 TZP/PSZ 团聚体分散在材料中时可使 ZTA 获得增韧，而 PSZ 单晶体分散在基体中可使其获得增强。







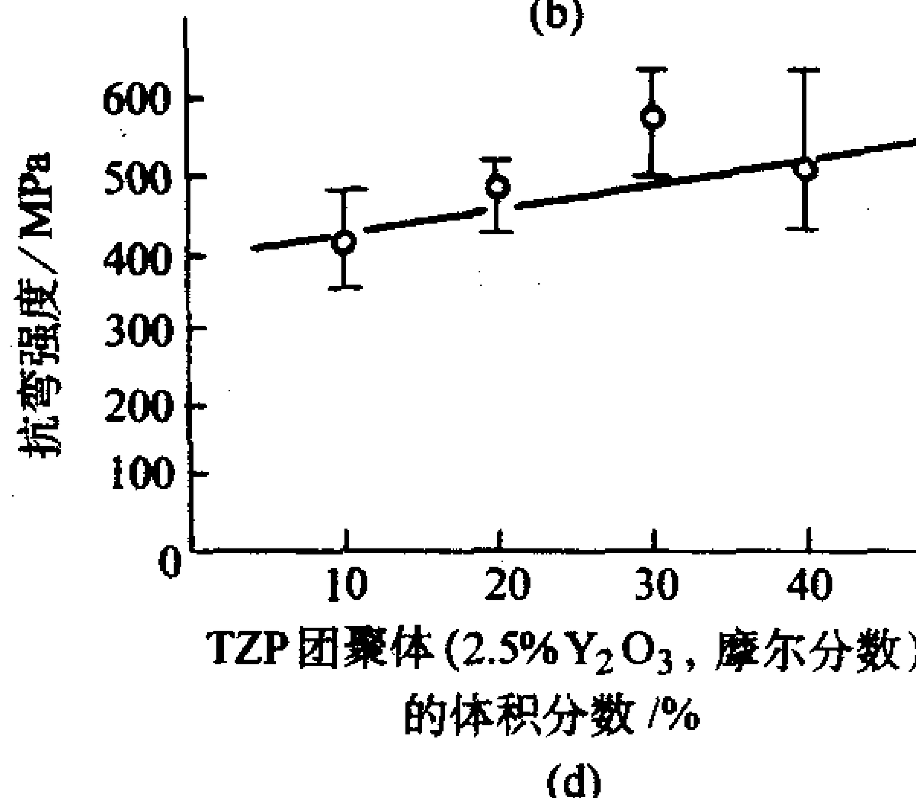


图 2.3-60　(a) 无压烧结 ZTA 陶瓷中 TZP 团聚体 (2.5%Y_2O_3，摩尔分数) 含量对材料韧度的影响；
(b) 无压烧结 ZTA 陶瓷中 TZP 团聚体 (2.5%Y_2O_3，摩尔分数) 含量对材料强度的影响；
(c) 热压烧结 ZTA 陶瓷中 TZP 团聚体 (2.5%Y_2O_3，摩尔分数) 含量对材料韧度的影响；
(d) 热压烧结 ZTA 陶瓷中 TZP 团聚体 (2.5%Y_2O_3，摩尔分数) 含量对材料强度的影响

表 2.3-21　二元结构 ZTA 陶瓷的显微结构特征

样品	热压烧结	无压烧结
ZrO_2 单晶体的相组成	79%（质量分数）四方相	30%（质量分数）四方相
TZP 团聚体	100%（质量分数）四方相	100%（质量分数）四方相
Al_2O_3 晶粒尺寸	2 μm	4～5 μm
ZrO_2 单晶体的晶粒尺寸	0.5 μm	1 μm
TZP 团聚体的形状	椭球形	球形

第一类 ZTA 陶瓷中，由于微裂纹的存在，韧度得到提高而强度降低，它具有良好的抗热震性。第二类和第三类 ZTA 陶瓷中，因为应力诱导相变增韧和裂纹偏转的作用，韧度和强度同时得到提高。二元结构由于具有不同的增韧机制（应力诱导相变增韧、微裂纹增韧和裂纹弯曲），因而显示了极高的韧度，其强度可以通过控制制备工艺而得到提高。

2.5.4　ZTA 陶瓷的应用

1）磨具　1962 年，ZTA 陶瓷首次作为磨具材料在实践中得到应用。表 2.3-22 给出了工业磨具材料的发展进程。表中列出了其发展进程中的每一次革新、发生的时间及磨损比率。最后一栏中的数据为磨损比率，其定义为磨去金属的质量与磨轮质量损失的比率。这种材料的制备方法是，首先将 Al_2O_3-ZrO_2 电熔，然后铸入模子中，慢速冷却，最后将其粉碎至适当的颗粒尺寸。

表 2.3-22　工业磨轮材料的发展过程

年份	材料	磨损比率
1950	熔融 Al_2O_3	100
1956	熔融铸造 Al_2O_3	186
1962	熔融铸造 Al_2O_3-ZrO_2（慢冷）	256
1977	熔融铸造 Al_2O_3-ZrO_2（快冷）	586
1978	熔融铸造 Al_2O_3-（CeO_2/ZrO_2）快冷和时效～1 000℃/3 h	750

1978 年，有人将 CeO_2 与 Al_2O_3-ZrO_2 混合，然后通过一定的热处理使材料获得最佳韧度。采用该方法制备的材料的磨损比率几乎是 1950 年首次使用的电熔 Al_2O_3 材料的 8 倍。

2）挤压模具　用作有色金属的热挤压模具。

3）陶瓷刀具　由于 ZTA 陶瓷具有高硬度、高强度、高韧度、良好的化学稳定性和抗摩擦性能，常被作为切割工具使用。

4）固体电解质　ZTA 陶瓷的另外一个应用与固体电解质有关。它是在 β″-Al_2O_3 基体中引入 ZrO_2 颗粒，以达到提高固体电解质力学性能的目的。引入约 16%（质量分数）直径为 1.0 μm 的 ZrO_2 颗粒，可以使材料的韧度由 2.5～3.0 MPa·$m^{1/2}$ 增加到 5～8 MPa·$m^{1/2}$。在大的电流密度应力下，纯 β″-Al_2O_3 材料的表面会产生微裂纹，因而限制了它的发展。通过引入均匀分布的 ZrO_2 颗粒，可以避免微裂纹的形成，而表面增强

机制和相变增强机制可以使其在大的电流密度下使用。

3 莫来石陶瓷

莫来石陶瓷是主晶相为莫来石（mullite）的一大类陶瓷的通称。莫来石是 Al_2O_3-SiO_2 二元体系中唯一稳定的化合物，化学计量式为 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$。其命名的来源是在苏格兰北部高地的 mull 岛上发现了由于火山活动后生成的天然莫来石矿。它是工业陶瓷中最常见的物相之一，但自然界中天然存在的莫来石相很少，我国仅在湖北武安和河南林县有所发现。

自 1924 年 Bowen 和 Grieg 报道了莫来石相在 Al_2O_3-SiO_2 二元体系中的组成点以及其不一致熔融特性后，各国学者对莫来石陶瓷进行了大量深入系统的研究工作。从研究工作的内容来看可以分为以下三个阶段：在 1950 年以前，研究工作的重点主要放在莫来石晶相的结构表征；由于 1950 年 Bauer 等发表了有关莫来石单晶生长的研究工作，使人们对于 Bowen 的研究结果产生怀疑并引发了一系列有关在 Al_2O_3-SiO_2 二元体系中相关系的研究，至今这一研究领域仍然是人们关注的内容。自 20 世纪 70 年代中期开始，由于发现了莫来石单晶材料出色的高温力学性能、抗蠕变性能以及高温环境中优良的中红外透过性等，研究工作的重点转向莫来石陶瓷的相关性能及其在力学、光学和电子学诸多方面可能的应用，与此同时在国际范围内掀起了莫来石陶瓷材料研究的高潮，1986～1991 年在美国陶瓷协会主办的“陶瓷文摘（Ceramic Abstract）”上摘录的有关莫来石研究方面的论文数目猛增了 4 倍。1987 年在日本东京召开了首届国际莫来石专题学术会议，在这之后由于这一领域的迅速发展，学术界又以“莫来石的制备、结构和性能（mullite processing, structure and properties）”为主题相继召开了一系列国际莫来石材料专题学术会议。主要的研究内容包括莫来石陶瓷的烧结和显微结构、莫来石陶瓷的力学性能、莫来石粉体制备和成形、莫来石晶须和纤维等。进入 20 世纪 90 年代以来，随着高纯超细陶瓷粉末合成制备技术的不断发展，有关高纯莫来石陶瓷材料的研究不断取得进展。

3.1 莫来石的晶体结构和相关系

3.1.1 莫来石的晶体结构

莫来石属于斜方晶系，空间群为 Pbam。其晶体结构由平行于 c 轴的铝氧八面体 AlO_6 链和铝硅氧四面体链（Al, Si）O_4 链，分别以共棱和共顶角的方式连接成硅酸盐双链网络结构，双链结构之间则由六配位的铝离子相连接。由于该结构与硅线石（$Al_2O_3\cdot SiO_2$）结构极其相似，因此，从缺陷化学的角度来看，莫来石结构被认为是一种经过修正并带有缺陷的硅线石结构。在硅线石结构中，Al^{3+} 部分取代（Al, Si）O_4 交替网络中四面体中心的 Si^{4+}，同时以氧空位来平衡电荷。莫来石在（001）、（010）和（100）的投影图分别如图 2.3-61a～c 所示。其晶格常数大致为：$a=0.755$ nm，$b=0.768$ nm，$c=0.288$ nm，$Z=1$。

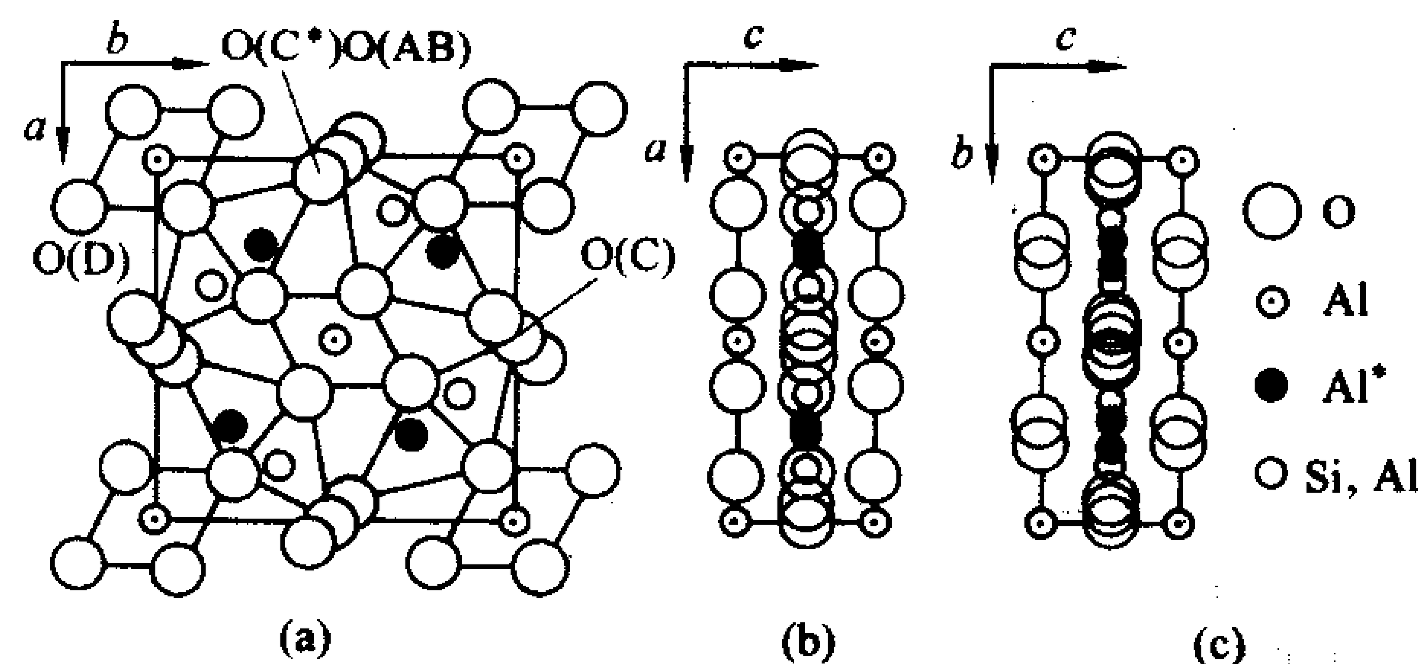


图 2.3-61 莫来石在不同方向上的结构投影图
(a)(001)；(b)(010)；(c)(100)

莫来石的结构式可表示为：$Al_2^{VI}(Al_{2+2X}^{IV}Si_{2-2X})O_{10-X}$。式中，下标 X 表示失去的氧原子，$0.25\leqslant X\leqslant 0.57$；Ⅵ和Ⅳ分别表示六配位和四配位位置上的铝原子；硅占据四配位位置。莫来石的组成随着缺陷结构的变化而变化。当 $X=0.25$ 时，组成为 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$；当 $X=0.57$，组成则变成 $3Al_2O_3\cdot SiO_2$。莫来石组成从 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ 到 $3Al_2O_3\cdot SiO_2$ 的变化与缺陷结构有关，它表现在氧空位的有序/无序性方面。莫来石固溶组成变化很大，氧化铝在莫来石中的固溶范围可以从 70%（质量分数）（58%，摩尔分数）变化到 84%（质量分数）（76%，摩尔分数），对应于 X 值从 0.17～0.59。显然这种固溶组成的变化与莫来石本身缺陷结构的变化是一致的。

莫来石的晶体结构如图 2.3-62 所法。

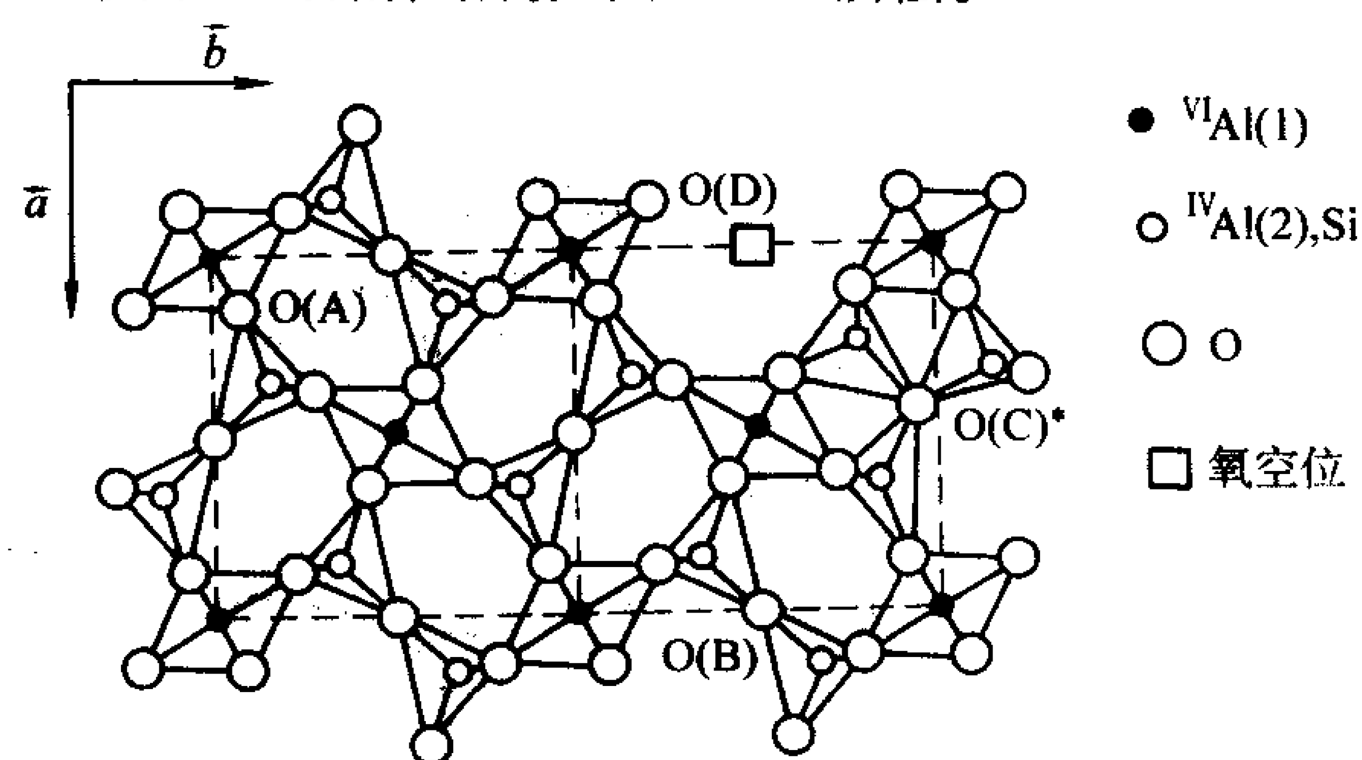


图 2.3-62 莫来石的晶体结构示意图

莫来石是一种简单的固溶体，一般情况下，莫来石有以下两种稳定的组成。烧结莫来石：Al_2O_3 最高含量为 60%（摩尔分数）（72%，质量分数），即 3/2 莫来石；熔融莫来石：Al_2O_3 最高含量为 66%（摩尔分数）（78%，质量分数），即 2/1 莫来石。采用氧化铝含量高的氧化铝、氧化硅熔体淬冷至室温合成的莫来石，其结构具有很高的有序性。用这种方法合成的莫来石，氧化铝的固溶限可延伸至 83.2%（质量分数）。通过改变熔体中氧化铝的初始含量及熔体的冷却条件，可以获得铝硅比为 1.5～3.17 范围的莫来石。相反，经由氧化铝和氧化硅之间的互扩散形成的莫来石，则是符合莫来石化学计量比 3/2 的 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ 的稳定结构的莫来石，且此时的莫来石晶格高度无序且均一。

莫来石的晶体结构与其制备工艺有很大关系。其晶格常数随着 Al_2O_3 的含量而线性变化。由图 2.3-63 可知，在 Al_2O_3 含量为 60%～74%（摩尔分数）范围内，莫来石的晶格常数 a 随着 Al_2O_3 含量增加而线性增加，而对于晶格常数 b 则呈下降趋势。两条曲线相交于 Al_2O_3 含量约 80%（摩尔分数），Al_2O_3 的固溶限可延伸至 87%（摩尔分数）（$X=0.83$）。

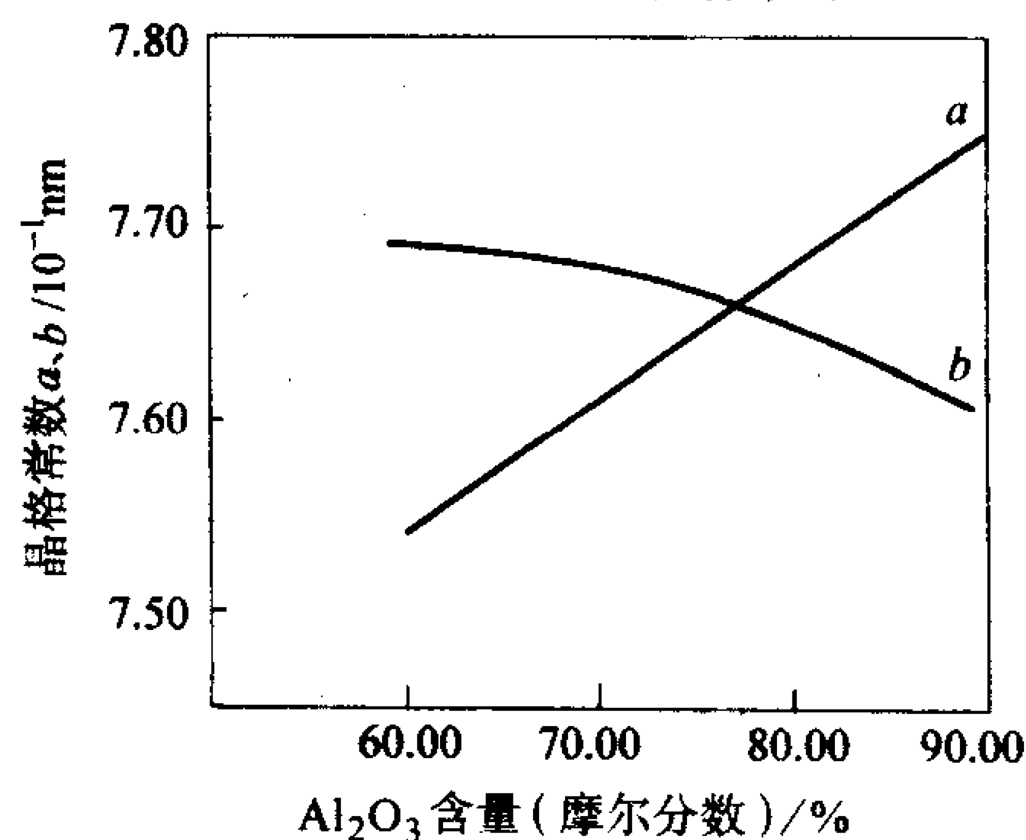


图 2.3-63 氧化铝含量与晶格常数 a、b 的关系

3.1.2 莫来石的相平衡

SiO_2-Al_2O_3 系统是陶瓷中最重要的二元系统，人们对该二元系统相图的争论也最多。归纳起来，对于 SiO_2-Al_2O_3 相图存在两个主要的分歧：一是莫来石的熔融问题，长期以

来，莫来石的熔融特性存在很大的争议，存在着莫来石具有不一致熔融特性和一致熔融特性两种截然相反的学术观点；二是关于莫来石固溶范围（大小、形状和位置）的问题。

关于莫来石不一致熔融的问题，第一次提出有关莫来石 SiO_2-Al_2O_3 相图的 Bowen 和 Greig 认为莫来石（$3Al_2O_3\cdot2SiO_2$）是这一系统室温下唯一稳定的化合物，并且在 1 828℃不一致熔融。1975 年 Aksay 和 Pask 的实验结果显示，α-Al_2O_3 的液相线与 Bowen 等给出的相类似，认为转熔点在 Al_2O_3 含量为 55%（质量分数）左右的组成处，这与莫来石不一致熔融的观点相一致。对于莫来石的熔融问题，Pask 在总结自己和前人的研究结果后指出，平衡条件下莫来石为不一致熔融，介稳条件下莫来石为一致熔融。如图 2.3-64 所示为 Aksay 和 Pask 提出的 SiO_2-Al_2O_3 相图与 Klug 等提出的相图的叠加。两者虽然都认为莫来石为不一致熔融，但熔融温度不同，前者为 1 828℃，后者为 1 890℃。两者对转熔的温度和组成、莫来石固溶范围的描述也不尽相同。产生这些分歧的原因是由于实验条件不同导致了不完全相同的实验结果，因而对 Al_2O_3-SiO_2 相图的解释也不一样。

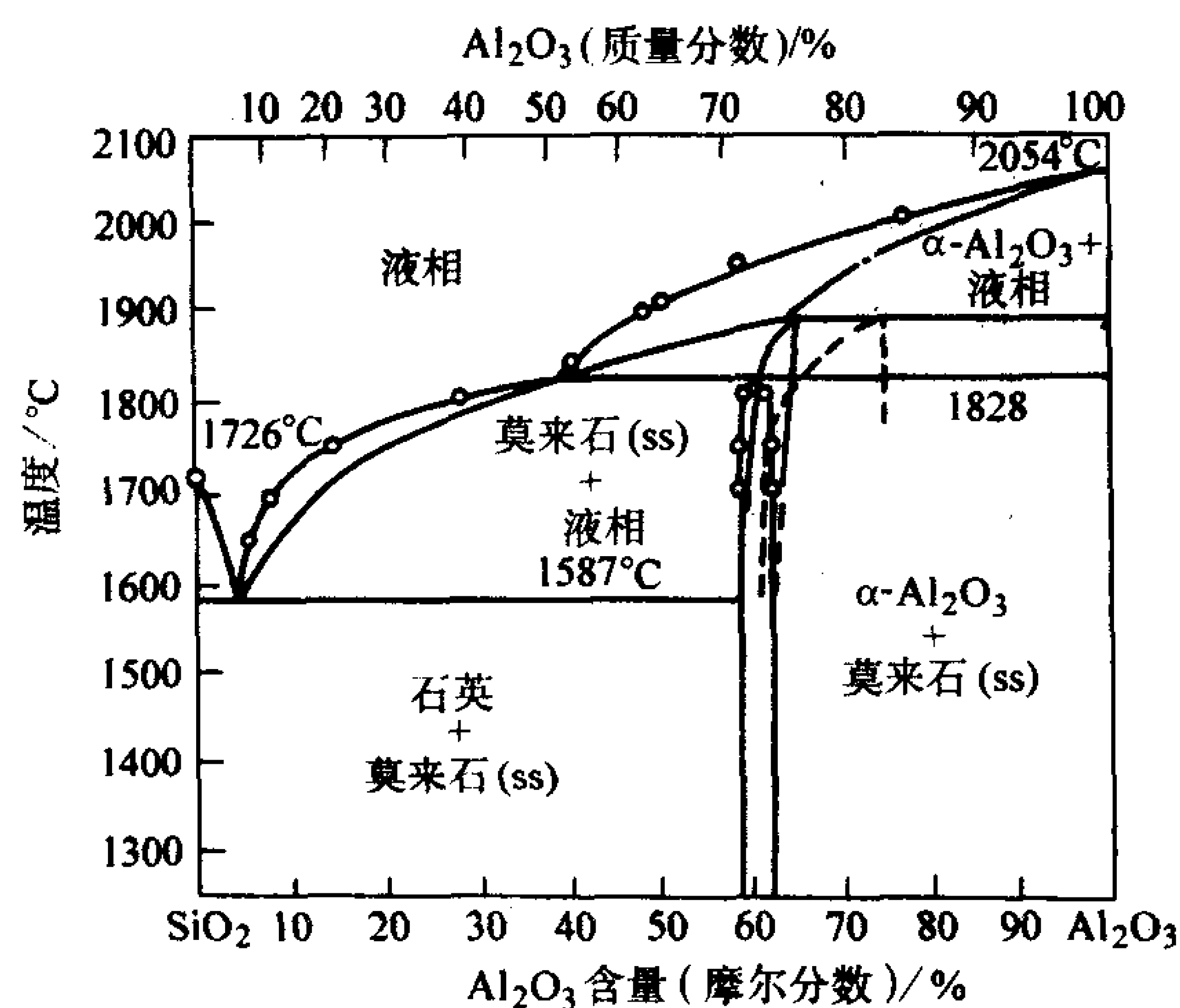


图 2.3-64 SiO_2-Al_2O_3 二元系统的相关系，由 Aksay 和 Pask 提出的 SiO_2-Al_2O_3 相图与 Klug 等提出的相图的叠加

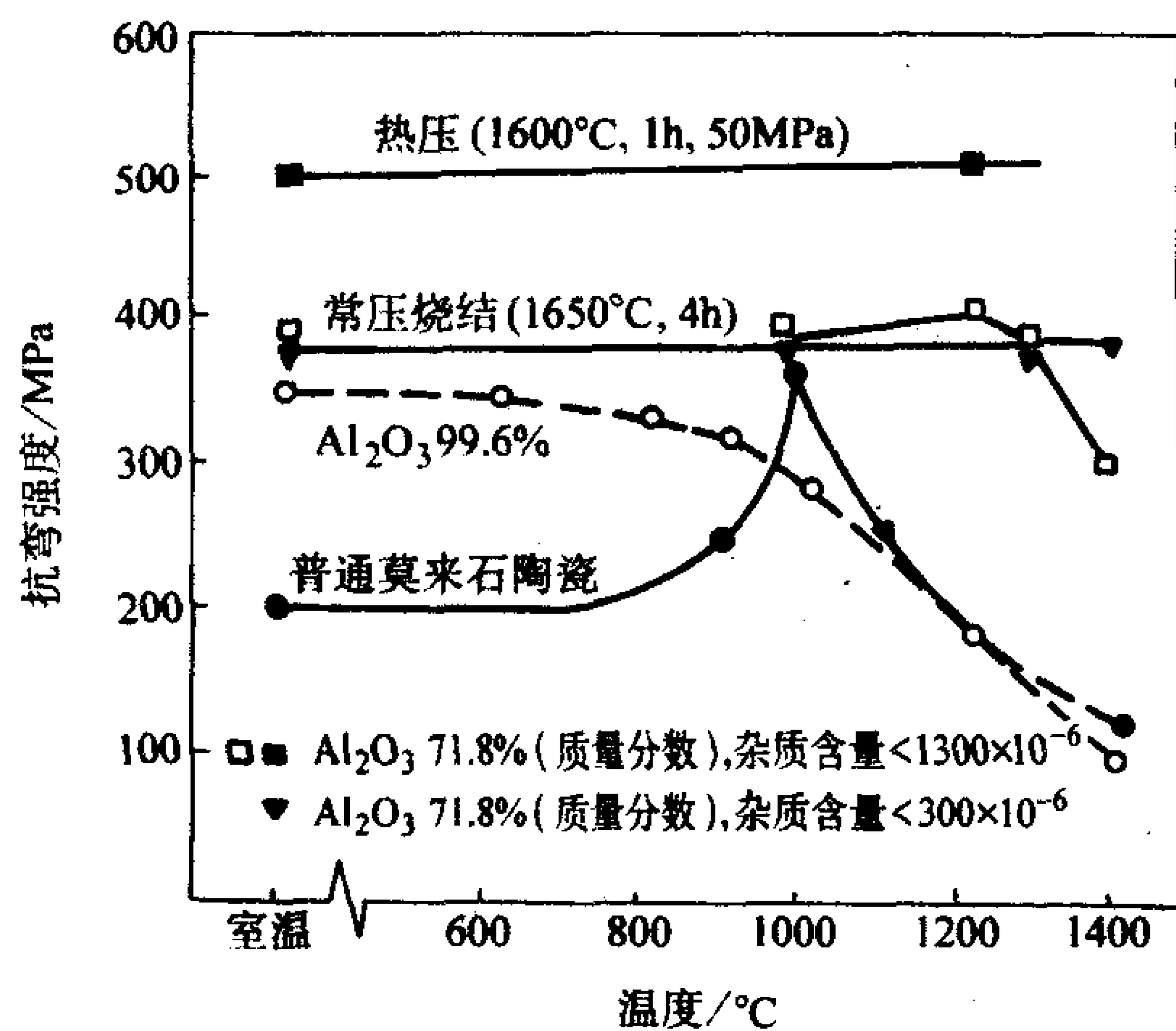


图 2.3-65 两类不同杂质含量的莫来石陶瓷的抗弯强度与温度之间的关系

3.2 莫来石陶瓷的物理化学性质

由于莫来石具有一种特殊的固溶体结构，因此具有一系列独特的物理化学性能。表 2.3-23 列出了莫来石陶瓷的主要物理性质。从中可以看到它突出的优点表现在以下几方面：线膨胀系数低，因此抗热震性能很好；由于莫来石中硅铝离子扩散困难，晶格位错滑移阻力大，使其具备了优良的高温抗蠕变性能，且高温变形小；热导率低，因此隔热性能好；高纯莫来石陶瓷的室温强度可维持在 1 500℃以上而不出现明显下降；热稳定性能好；介电常数低，同时具有高温环境中优良的中红外透过性能。

表 2.3-23 莫来石陶瓷的主要物理性质

性 质	典型值
理论密度/g·cm^{-3}	3.17
硬度（莫氏）	7.5
熔点/℃	1 850
弹性模量/GPa	
气孔率 12%	160
气孔率 0.3%	220
气孔率 0.3%（1 200℃）	160
泊松比	0.238～0.276
蠕变速率（8.27 MPa，1 100℃）/m·h^{-1}	9.8×10^{-9}
线膨胀系数/10^{-6}·K^{-1}	
（25～1 000℃）	4.2
（25～1 500℃）	5.6
热导率/W·（m·K）$^{-1}$	5.45
介电常数（25℃，1 MHz）	6.4～7.0
介质损耗 tanσ（20℃，10^{-4} mHz）	≤5
电阻率（20℃）/Ω·cm	约 10^{18}
折射率	
N_g	1.654
N_p	1.642
双折射率	0.012
抗弯强度/MPa	
5.0%气孔率	117
2.0%气孔率	132
0.0%气孔率	250～500
断裂韧度/MPa·m$^{1/2}$	2～3
蠕变活化能/kJ·mol^{-1}	687～699

作为结构陶瓷，莫来石具有十分独特的力学特性。首先它的抗弯强度及随温度变化的规律与莫来石的纯度和烧结工艺密切相关。图 2.3-65 给出了两大类不同杂质含量的莫来石陶瓷的抗弯强度与温度的关系。普通莫来石陶瓷由于原料中含有一定的玻璃相，因而力学性能较差。但由喷雾热解法化学合成的高纯莫来石粉体（杂质含量低于 $1\,300\times10^{-6}$）经1 650℃/4h 无压烧结和 1 600℃/1h、50 MPa 热压烧结后，室温抗弯强度分别达到 380 MPa 和 500 MPa，且可以保持至 1 300℃。若杂质含量低于 300×10^{-6}，则室温强度可以保持至1 400℃ 而不下降。其次，莫来石陶瓷中 Al_2O_3/SiO_2 的比例对于莫来石的高温力学性能和显微结构起着十分重要的作用。当莫来石的化学计量组成在富硅区域时莫来石晶粒为柱状，随着化学组成向富铝变化，莫来石晶粒逐渐变为等轴状。从图 2.3-66 中可以明显地看到富硅的莫来石陶瓷其高温力学性能明显优于室温力学性能，这一现象在结构陶瓷中是很少见的。其原因可能是高温下呈黏滞状态的玻璃相对裂纹尖端有明显的钝化作用，高温下长柱状莫来石晶粒的拔出过程吸收了大量的能量。Al_2O_3/SiO_2 的比例对于莫来石陶瓷的抗蠕变性能影响很大，玻璃相越少则抗蠕变性能越好。含 74%氧化铝的莫来石陶瓷的蠕变速率仅为氧化铝陶瓷的 1%。

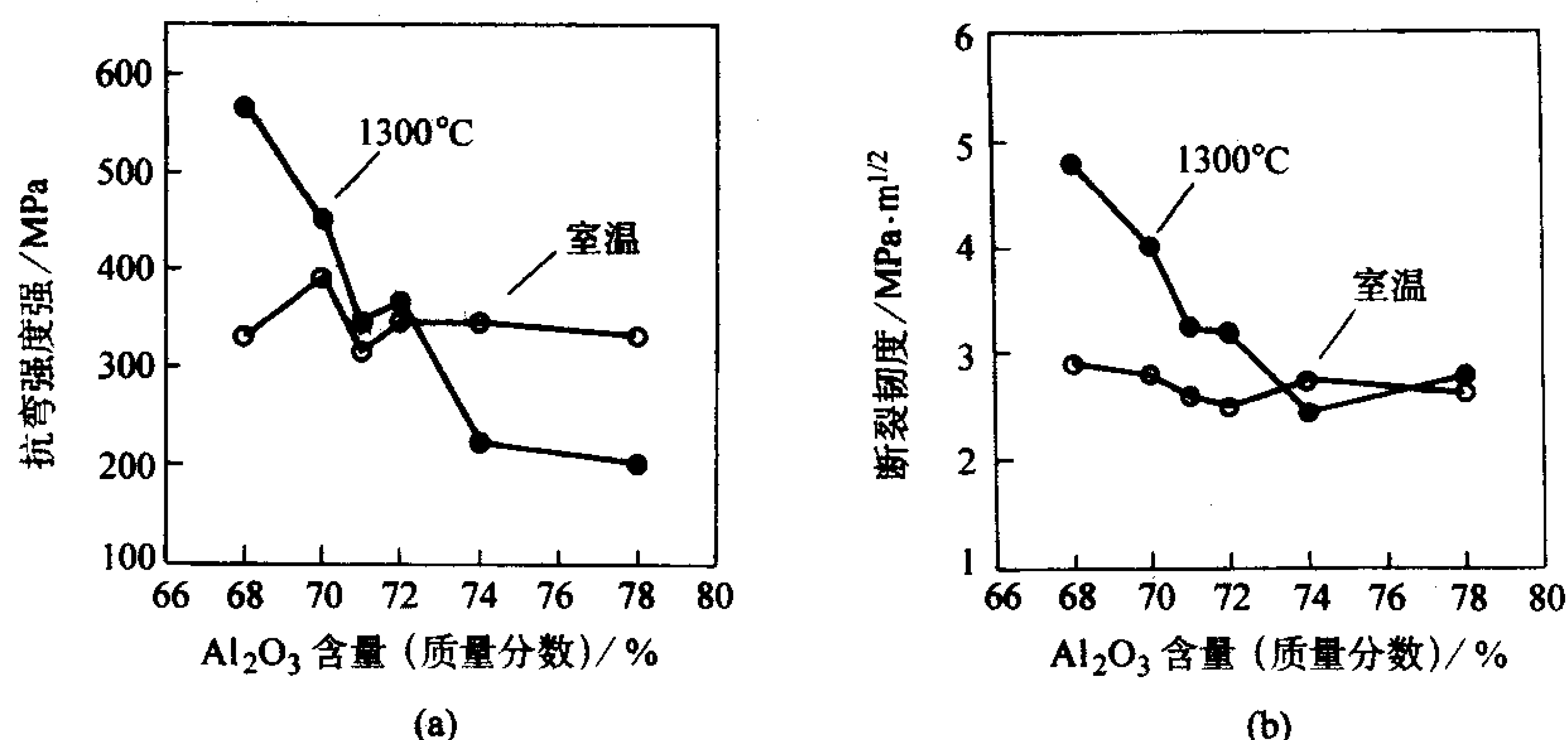


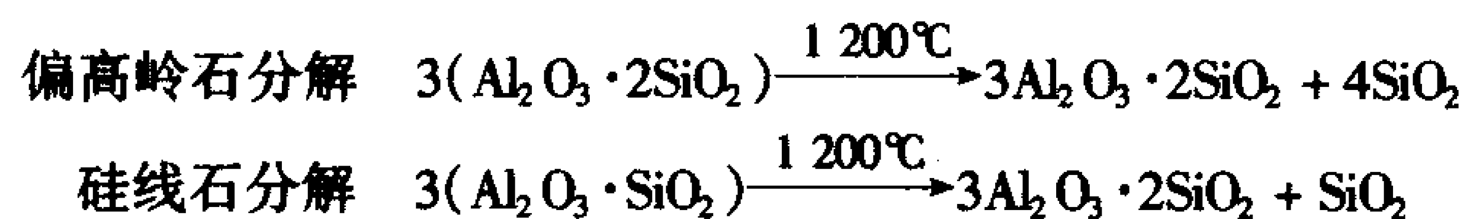
图 2.3-66 不同 Al_2O_3 含量的莫来石陶瓷在室温和 1 300℃时力学性能的比较

3.3 莫来石陶瓷的合成与烧结

3.3.1 莫来石陶瓷粉体的合成

以天然状态存在的莫来石被认为是火山活动的结果，即通过黏土矿物沉积与岩浆接触加热而形成高温莫来石晶相。工业上合成莫来石采用电熔法和烧结法。1925 年美国的 Corning glass 公司发明了由氧化铝和氧化硅经电弧熔融制备莫来石砖，其反应温度高达 2 000℃。20 世纪 60 年代开始采用高纯烧结法合成莫来石，反应温度在 1 400℃以上。

工业用莫来石原料一般采用含铝和硅的高岭石黏土矿物经高温分解而成，即生成一次莫来石。由偏高岭石和硅线石两种矿物于高温下分解形成莫来石，分别按以下两式进行反应：



偏高岭石分解 $3(Al_2O_3\cdot 2SiO_2)\xrightarrow{1\ 200℃}3Al_2O_3\cdot 2SiO_2+4SiO_2$

硅线石分解 $3(Al_2O_3\cdot SiO_2)\xrightarrow{1\ 200℃}3Al_2O_3\cdot 2SiO_2+SiO_2$

从上述两式可知，原料分解时除生成一次莫来石外，还生成游离 SiO_2，游离 SiO_2 的存在大大影响了莫来石陶瓷的性能。因此在莫来石制备过程中往往添加 Al_2O_3 从而与游离 SiO_2 反应生成莫来石，即生成二次莫来石，反应式为：



$$3Al_2O_3+2SiO_2\longrightarrow 3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$$

这时莫来石成核和长大是氧化铝和氧化硅界面反应的结果，生长速率完全由铝、硅两种元素在新生成的莫来石层中的扩散过程所控制，莫来石化的速率随时间的推移而下降，同时残留富硅的杂质相。利用上述高岭石黏土矿物原料生成莫来石，由于原料细度以及 Al^{3+} 和 Si^{4+} 本身的互扩散系数的限制，要想获得化学计量组分在空间均匀分布的莫来石晶相，必须在很高的温度下（>1 650℃）才能完成相应的固相反应，而且生成的莫来石粉体活性很差。

近年来在有关高纯超细莫来石粉体的化学合成方面发展了诸多先进有效的合成方法和工艺，包括溶胶－凝胶法、水解法、共沉淀法、喷雾热解法、水热法和化学气相沉积法等。起始原料大多采用铝盐或铝的醇盐，以及 SiO_2 溶胶或液态硅烷。各类方法中工艺控制和优化的核心问题是尽量提高莫来石粉体的化学纯度、降低莫来石相的合成温度以提高粉体活性、精确控制 Al_2O_3/SiO_2 比值。莫来石相的合成温度与粉体前驱体中不同物相混合的均匀程度密切相关。当在前驱体中铝硅两种元素在原子级水平上形成单相凝胶的条件下，在 980℃较低的煅烧温度下即可直接合成莫来石；但当在前驱体中铝硅两种元素是在纳米及其以上尺度形成混合胶体时，在煅烧过程中会首先出现过渡态氧化铝，而莫来石的形成要到 1 300℃时才会出现。此时莫来石的成核是在富硅的玻璃相中进行，莫来石晶粒长大是由氧化铝在非晶态基体中的溶解过程所控制。通过对工艺过程中各种物理化学参数的调整和优化，能够较容易地得到亚微米级的高纯单相莫来石粉体。

1）化学沉淀法　分为共沉淀法和单相沉淀法。前者指在溶液中加入沉淀剂（通常为氨水）形成沉淀。后者指先将沉淀剂溶于溶液中，再通过沉淀剂的分解改变 pH 值，形成沉淀。含铝原料可以是硝酸盐、硫酸盐、氯化物、醇盐等；含硅原料有硅酸钠、氯化硅和硅酸乙酯。Okada 与 Otsuka 将正硅酸乙酯（TEOS）和硝酸铝溶于乙醇，用力搅拌溶液，加入氨水得到沉淀，将沉淀物在 1 150℃煅烧 24 h 可达到充分莫来石化。

2）溶胶－凝胶方法　即先制得含有铝硅的凝胶，再经干燥煅烧得到复合粉料，通过烘干、煅烧制得所需的莫来石粉料。Nishu 等通过在氯化铝溶液中加入氨水，并调节 pH 值至 8，得到假一水软铝石；同时将 SiO_2 凝胶溶于沸水中，调节 pH 值至 9，得到单硅酸溶液。将这两种溶液混合并在 25℃搅拌 5 h，使 SiO_2 吸附于假一水软铝石溶胶颗粒表面。过滤沉淀，室温干燥，得到的复合粉料可于 980℃莫来石化且无尖晶石相。

3）包裹法　包裹法通常以 SiO_2 前驱体的溶液为生长介质，将 Al_2O_3 粒子分散在生长介质中，并且以核粒子为成核位，由于核粒子的存在提供了很低的成核位垒，故 SiO_2 涂层先驱体在比均匀成核更低的饱和度下产生非均匀成核，在核粒子表面析出并生长变厚，获得复合涂层粉料。M. Bartsch 等首先将纳米级 γ-Al_2O_3 粉末加入到分散剂中进行超声分散以打开团聚，再进行涂层，得到化学计量的莫来石前驱体（铝硅比为 3:2）。素坯成形采用 200 MPa 等静压工艺，在 1 350℃ 无压烧结，得到致密的莫来石陶瓷，其体积密度达到理论密度的 98%。

3.3.2 莫来石陶瓷的烧结和显微结构

莫来石是一种复合氧化物，扩散系数很低，因此在一般条件下的烧结很难使其充分致密化。利用传统工艺热压烧结温度在 1 500℃以上，无压烧结则要在 1 650℃以上才能实现。如 Mizuno 等采用化学方法合成的莫来石粉体在1 650℃下无压烧结得到了密度为 3.09 g/cm³、强度为 360 MPa 的莫来石陶瓷；在 1 570℃下热压烧结材料的密度和强度可达 3.15 g/cm³ 和 410 MPa。在莫来石中引入 1%～2%（质量分数）的 Y_2O_3、MgO、CaO 等氧化物可以在烧结过程中与 Al_2O_3-SiO_2 二元体系形成低共熔相，大大促进莫来石的烧结，明显降低烧结温度，抑制晶粒长大。添加 10%～20%（体积分数）的氧化锆相不仅能够大大加快莫来石的致密化，而且由于氧化锆颗粒常位于莫来石的晶界上，可起到阻止莫来石晶粒异常长大的作用，使莫来石材料的显微结构更加均匀。

目前利用化学合成粉末和胶态致密化工艺，在 1 250～1 500℃ 的温度条件下烧结制备致密的莫来石陶瓷已经成为现实。前驱体粉料包括 sol-gel 工艺得到的凝胶体以及表面包裹着无定形氧化硅的复相颗粒。该烧结工艺的最大特点是利用胶态致密化工艺在整个体系莫来石化前（低于1 350℃）完成致密化步骤，一般在 1 250～1 300℃可达到理论密度的 98.5%。图 2.3-67 给出了不同起始粉体条件下的莫来石陶瓷的致密化程度随温度的变化规律。

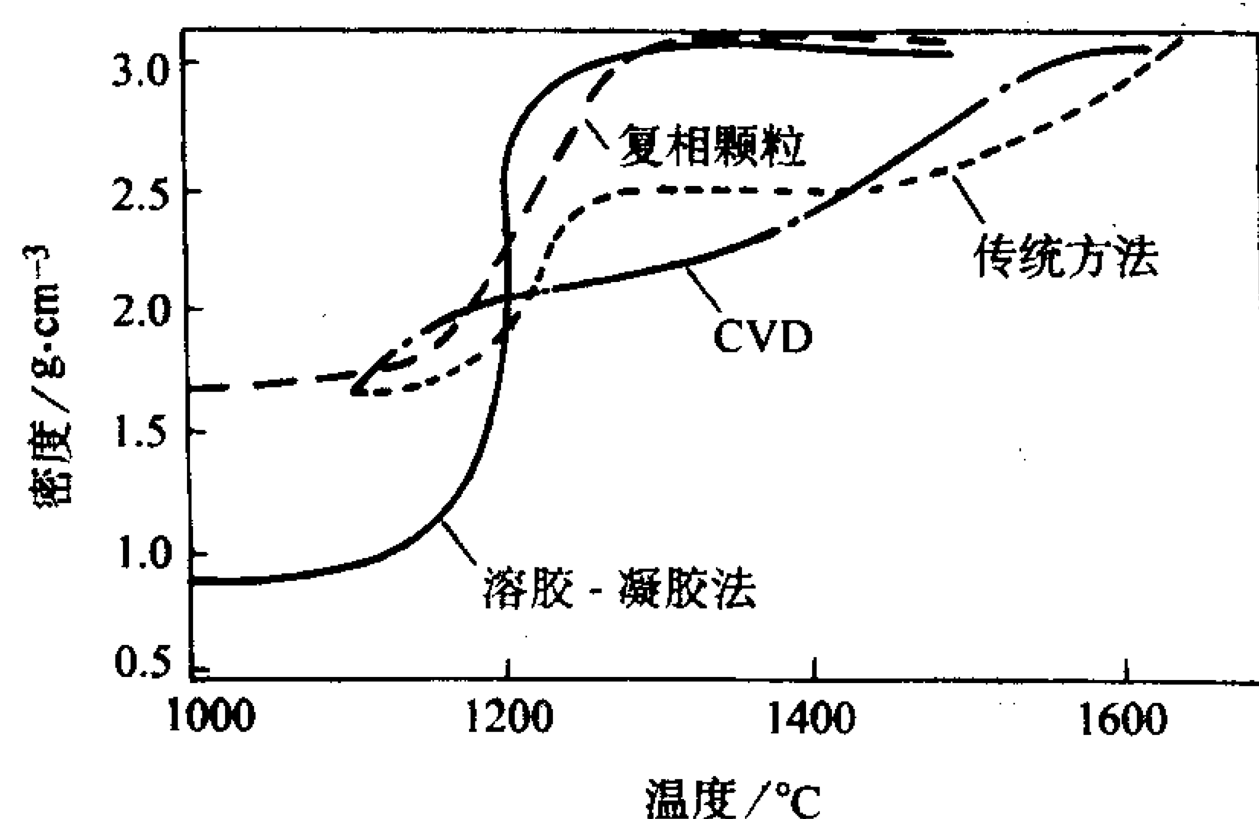


图 2.3-67 不同起始粉体条件下的莫来石陶瓷的致密化程度随温度的变化规律

3.4 莫来石陶瓷的强化与增韧

莫来石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）的抗弯强度为 200～400 MPa（随制备工艺和纯度而定），断裂韧度为 2.2 $MPa \cdot m^{1/2}$，介电常数为 6.7，线膨胀系数为 $4 \sim 5 \times 10^{-6}$/℃。由于其在较高温度下（1 200～1 300℃）强度衰减较少，并表现出较好的抗蠕变能力和抗热震性能，在过去的十几年中受到人们特别的注意。作为一种潜在的高温结构陶瓷对其进行了深入的研究，并分别于 1987 年和 1990 年在日本东京和美国西雅图召开了国际莫来石学术研讨会，对莫来石的组成、制备、结构等研究内容进行广泛的学术交流，其中最感兴趣的是如何提高莫来石的性能而作为结构陶瓷加以应用。莫来石陶瓷的特殊结构赋与其一系列优越的性能，但也正是如此，造成莫来石陶瓷的强度和韧度较低。因此，提高莫来石陶瓷的强度和韧度对于它在实际中得到真正广泛的应用具有至关重要的意义。通过与第二相高强度、高模量补强剂的有效复合，进行各种体系莫来石基复合材料的设计和研制，是提高莫来石陶瓷强度和韧度的最有效的方法。众多研究工作业已表明，通过纤维补强、ZrO_2 相变增韧、SiC 晶须（w）或颗粒（p），增韧，以及多种补强剂共同作用的复合协同增韧，莫来石陶瓷的强度和韧度均能得到不同程度的改善。

3.4.1 纤维补强莫来石基复合材料

连续纤维增韧莫来石是目前取得效果最高的一种方法。常用的纤维包括铝硅（莫来石）纤维、碳纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维等，它们的增韧补强机制为纤维和基体之间产生适合的化学结合，在断裂时纤维从基体中分离，产生拔出效果，消耗了断裂能，提高了材料的力学性能。当纤维与基体发生强烈的化学反应或纤维在空气或氧化气氛中氧化，将削弱复合材料的力学性能。

（1）莫来石纤维/莫来石复合材料

Chawla 等以勃姆石（AlOOH）凝胶和 SiO_2 溶胶为原料，按莫来石化学计量比（71.8% Al_2O_3，28.2% SiO_2，质量分数）混合，胶凝化并干燥得到基体复合粉末，将粉末制成浆料采用浸渍法制备复合材料，补强纤维采用 BN 或 BN/SiC 涂覆在莫来石纤维（Nextel 480，Nextel 550）上，经干燥后切割、叠层进行真空热压，所得两个系统的莫来石基复合材料的断裂韧度得到了成倍的提高。表 2.3-24 给出了该复合材料体系的有关性能数据。

表 2.3-24 莫来石纤维/莫来石复合材料的性能

复合材料	相对密度	抗弯强度	断裂韧度	纤维的体积分数
Nextel 480/BN/莫来石	90%	322 MPa	11.6 $MPa \cdot m^{1/2}$	41%
Nextel 550/BN/SiC/莫来石	85%	182 MPa	7.1 $MPa \cdot m^{1/2}$	33%

对于高温环境下的应用，氧化铝/莫来石纤维（Nextel 720™）增强莫来石基/铝硅酸盐基复合材料备受关注。其中增强相为二维纤维织物，经老化性实验证实，39% Nextel 720/莫来石/氧化铝基材料，在空气中加热至 1 200℃ 老化1 000 h，0/90° 强度仍保持不变（150 MPa），而 45°强度、杨氏模量和基体硬度都有所增加，这一类复合材料在高温环境下的长期稳定使用方面具有广阔的发展前景。

（2）碳纤维/莫来石复合材料

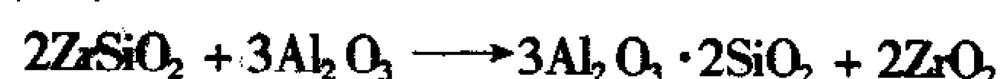
Wu 等以高强度碳纤维绳（密度 1.81×10^3 kg/m^3，直径 8 μm，强度 4 GPa，弹性模量 224 GPa）作为增强相，以亚微米级氧化铝颗粒和氧化硅溶胶为原料通过 sol-gel 工艺制备出组成为 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 的块状凝胶作为前驱体，采用一次渗透法制备了均匀单向碳纤维复合材料，于 1 300℃煅烧 2 h，达到 99%的理论密度；通过无定形 SiO_2 的黏性流动促进致密化，1 600℃ 煅烧 2 h，基体完全结晶为莫来石。在 1 300℃或1 400℃ 煅烧的试样，基体主要由石英玻璃和分散的氧化铝颗粒组成，抗弯强度分别为 720 MPa 和 766 MPa，弹性模量为 107 GPa 和 86 GPa，在断裂过程中显示非脆性失效，大量的纤维拔出表明纤维与基体之间为弱界面结合，界面上没有化学作用。

Liu 等研究了碳纤维二维织物增强的氧化铝/莫来石基材料，碳纤维用硝酸进行预处理，基体也由亚微米级氧化铝颗粒和硅溶胶通过 sol-gel 法制备。通过压滤法将溶胶和颗粒多次渗透进入纤维织物中，生坯相对密度 81.7%，热压（1 600℃，25 MPa，1.5 h）后复合材料的密度达 88%，纤维的体积分数为 24.7%，材料的平均抗剪强度为 60.7 MPa。

陈照峰等通过氧化铝先驱体溶液（硝酸铝饱和溶液）循环浸渍热解（PIP）结合硅溶胶浸渗强化的方法制备了三维碳纤维预制体增强的氧化铝结合莫来石基复合材料。碳纤维三维四向编织体截面 3 mm×4 mm，纤维的体积分数为 40%～45%，通过 PIP 法在 1 150℃预处理，然后在硅溶胶中超声渗透，最后在 1 400℃处理 2 h，基体中生成了 10%～15%的棒状莫来石，复合材料的抗弯强度为 180 MPa。最近他们又报道了以先驱体循环浸渍热解（PIP）结合化学气相浸渍（CVI）的新工艺，得到的三维织物增强氧化铝－莫来石基复合材料达到理论密度的 95%，三点抗弯强度提高至 245 MPa，断裂韧度达到 15 $MPa \cdot m^{1/2}$。

3.4.2 ZrO_2 增韧莫来石基复合材料

ZrO_2 增韧莫来石复合材料，简称为 ZTM（Zirconia Toughened Mullite）。这一材料体系的研究至今已有二十多年的历史。20 世纪 80 年代初，Claussen 首先开展了原位反应烧结莫来石/ZrO_2 复合材料的研究。该烧结方法以锆英石和氧化铝作原料，通过原位化学反应形成莫来石和 ZrO_2 完成烧结致密化过程，即



$$2ZrSiO_2 + 3Al_2O_3 \longrightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2ZrO_2$$

反应起始温度一般为 1 400℃，并随反应体系中杂质的含量和种类的变化而有所变化。该工艺过程操作简单，并有

助于解决超细氧化铝颗粒在基体中均匀分散的问题。对于该反应体系而言，试样的收缩和烧结由两种作用相反的机制共同控制。一方面，随着 $ZrSiO_4$ 同 Al_2O_3 反应程度的增加，产生体积膨胀（体积膨胀率约为 13%），相对密度下降；另一方面，随着烧结温度的提高，材料致密化过程趋于完全。整个烧结过程的致密化机理如图 2.3-68 所示。当温度超过 1 400℃ 时，体系中出现一定量的中间态液相，主要成分为 SiO_2 及相应的低共熔相，这些液相的存在对于系统的莫来石化和致密化有非常重要的作用。一方面，系统中的 Al_2O_3 与富硅的液相反应生成莫来石；另一方面，这些中间液相的出现大大加速了烧结过程中的传质速率，加速了致密化进程。

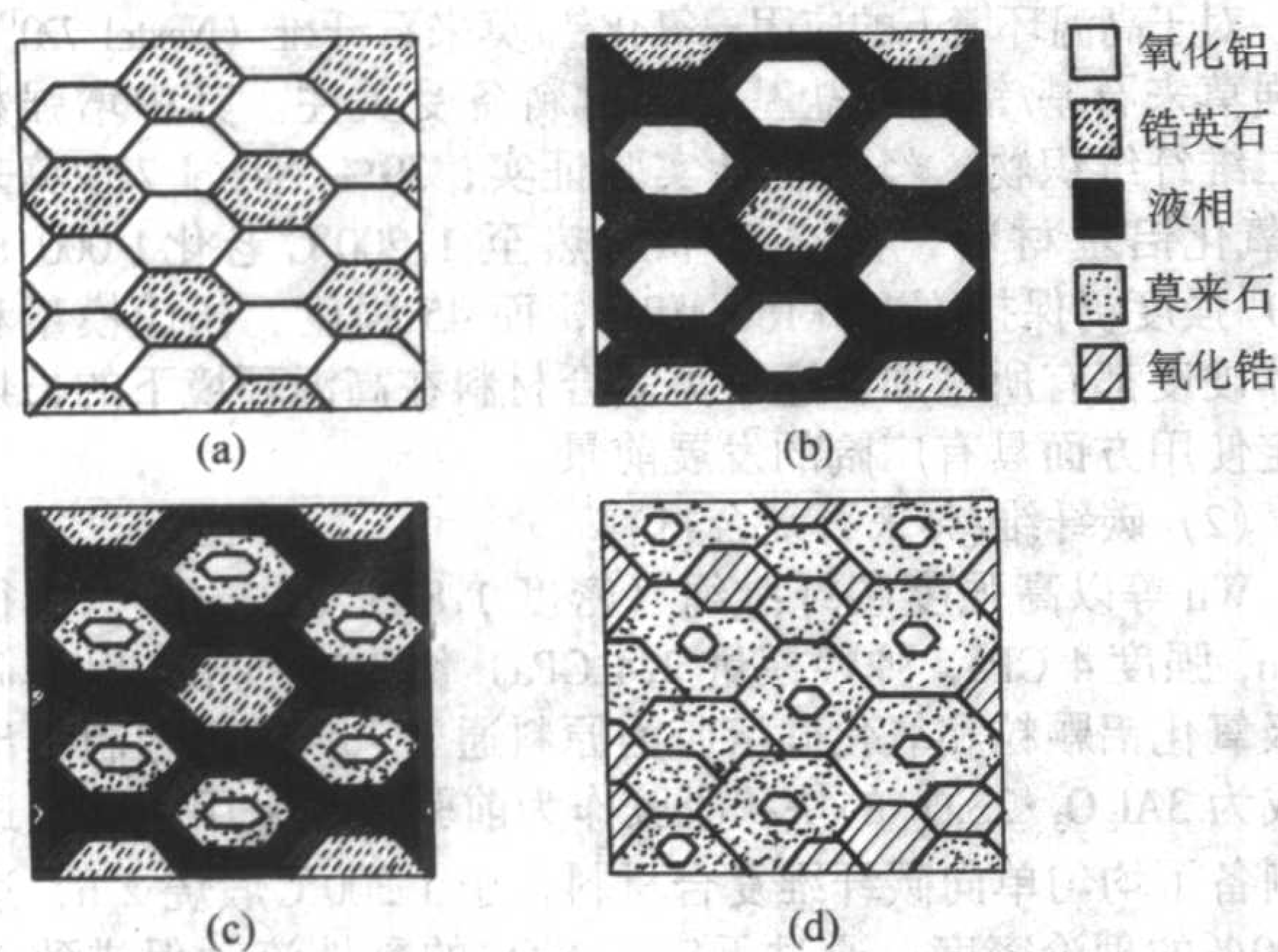


图 2.3-68　锆英石反应烧结制备 ZTM 陶瓷的烧结机理

由于该反应伴随 13% 的体积膨胀，使得致密化和原位反应两种过程产生相反的体积变化。使这两种相反的体积变化最终达到平衡是烧结获得成功的关键。Claussen 和 Jahn 采取在较低温度下先使锆英石/氧化铝素坯烧结至一定的致密度，然后在较高温度下完成原位化学反应的烧结工艺。所获得的莫来石/ZrO_2 复合材料的强度和韧度分别为 400 MPa 和 4.5 $MPa \cdot m^{1/2}$。由于受化学计量比的限制，原位反应烧结制备莫来石/ZrO_2 复合材料的组分不能随意变化。而以莫来石和 ZrO_2 直接作原料，莫来石/ZrO_2 复合材料的组分则可随意调控，在优化体系组分和制备工艺的前提下，引入 ZrO_2 能有效提高莫来石的强度和韧度。使用原料和制备工艺的不同，材料增韧效果往往差异很大。这种差异多数是由于材料中出现不同的增韧作用机制所导致的。晶界固溶强化增韧、应力诱导相变增韧和微裂纹增韧是三种主要的增韧机制。哪一种机制起主导作用与 Y-TZP 的含量、存在方式密切相关。一般来讲，当 Y-TZP 含量较低时，相变增韧起主导作用；而当 Y-TZP 含量较高时，微裂纹增韧起主导作用。经 ZrO_2 增韧后，莫来石的抗弯强度可达 500 MPa，断裂韧度可达 5.2 $MPa \cdot m^{1/2}$。

3.4.3　颗粒或晶须补强增韧莫来石

洪金生等报道了碳化硅颗粒［SiC（p）］增韧莫来石基复合材料的力学性能。添加 30%（体积分数）SiC（p）的莫来石/SiC（p）复合材料的强度和韧度分别为 360 MPa 和 4.6 $MPa \cdot m^{1/2}$；而单相莫来石的强度和韧度分别为 240 MPa 和 2.9 $MPa \cdot m^{1/2}$。该结果表明，SiC（p）对莫来石有很好的补强增韧作用。SiC（p）引起的裂纹偏转被认为是主要的增韧机制。Becher 等报道了 20%（体积分数）SiC（w）补强莫来石复相陶瓷的抗弯强度和断裂韧度分别为 438 MPa 和 4.6 $MPa \cdot m^{1/2}$，在高温条件下由于晶须和莫来石基体间玻璃相黏度的降低，从而使断裂过程中晶须拔出明显增加，材料的高温韧度提高显著。此外还有 Si_3N_4 晶须和 Al_2O_3 长纤维补强增韧莫来石陶瓷的报道。

3.4.4　多种补强剂协同补强增韧莫来石陶瓷

随着对陶瓷基复合材料增韧机制认识的不断深入，人们发现即使在二相系统中也常常同时存在几种增韧机制，这些增韧机制在一些复合系统中相互作用产生叠加或协同增韧效果。因此，在陶瓷基体中有目的地加入两种或两种以上增韧物质，使这些增韧物质产生的各种增韧机制相互作用形成叠加和协同增韧效应，无疑可使材料的力学性能得到更大程度的改善。复合增韧是目前陶瓷基复合材料的主要研究方向之一。在莫来石陶瓷的强韧化方面，利用复合增韧的方法提高其强度和韧度取得了显著的进展。

Claussen 和 Petzow 研究了碳化硅晶须［SiC（w）］和 ZrO_2 共同引入莫来石陶瓷的增韧作用，发现 SiC（w）和 ZrO_2 的增韧作用具有叠加效应。他们制备的单相莫来石陶瓷的强度和韧度分别为 244 MPa 和 2.8 $MPa \cdot m^{1/2}$；引入 20%（体积分数）SiC（w）后，强度和韧度分别提高至 452 MPa 和 4.4 $MPa \cdot m^{1/2}$；而同时引入 20%SiC（体积分数）（w）和 10%（体积分数）ZrO_2，强度和韧度则可提高至 580 MPa 和 5.4 $MPa \cdot m^{1/2}$。Becher 和 Tiegs 也发现 SiC（w）和 ZrO_2 对莫来石陶瓷的增韧作用具有叠加效应，实验结果如图 2.3-69 所示。从该结果可清楚地看出，与引入单一补强剂的增韧相比，SiC（w）和 ZrO_2 的复合增韧可以产生明显的协同叠加效应，使莫来石陶瓷的韧度得到更大程度的改善。

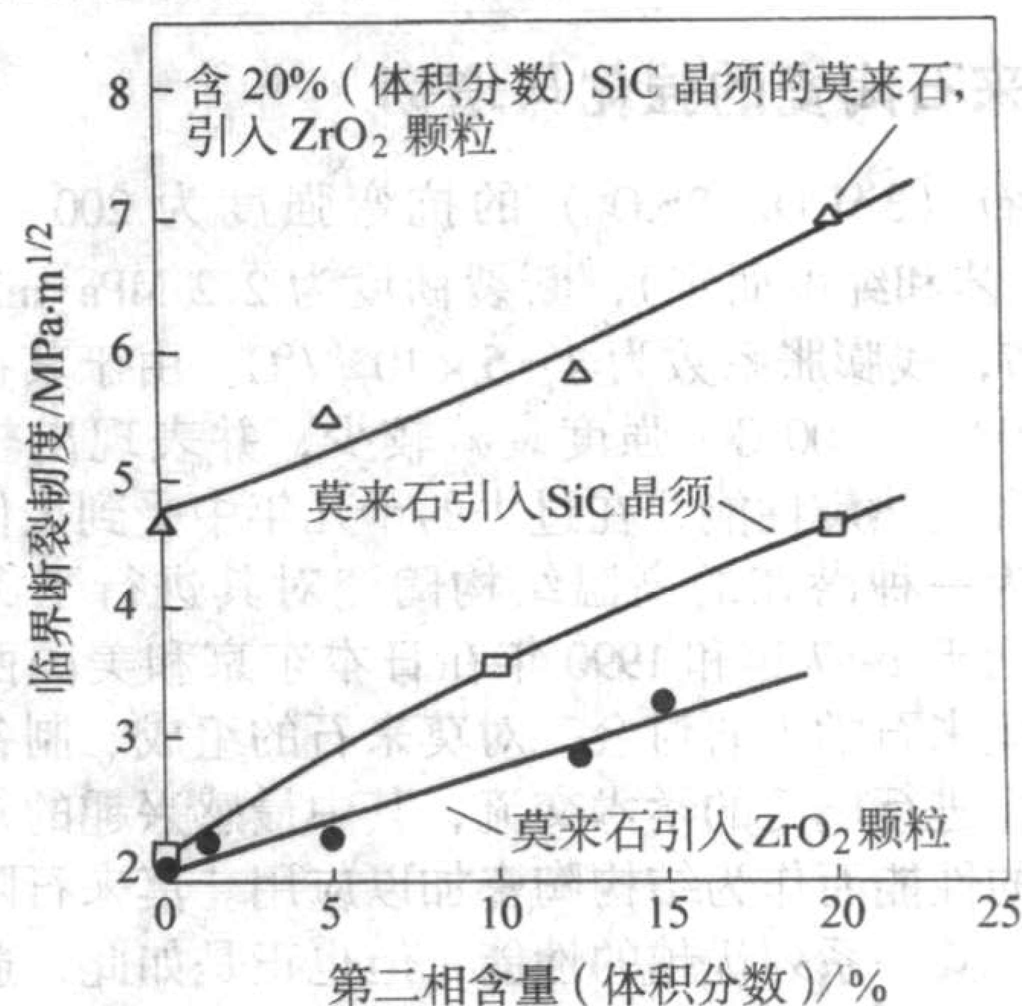


图 2.3-69　SiC（w）和 ZrO_2 对莫来石陶瓷的协同增韧效应

Ruh 等研究了 SiC（w）和部分稳定 ZrO_2（PSZ）复合增韧莫来石陶瓷以及少量添加剂（Y_2O_3，MgO）对该材料增韧效果的影响。他们发现，SiC（w）和 PSZ 两种增韧相共同引入莫来石陶瓷，强度和韧度的增加基本上具有叠加的特点。例如，单相莫来石陶瓷的韧度为 2.2 $MPa \cdot m^{1/2}$，单一复合的莫来石/SiC（w）和莫来石/PSZ 的韧度分别为 4.8 $MPa \cdot m^{1/2}$ 和 4 $MPa \cdot m^{1/2}$，而 SiC（w）和 PSZ 共同引入的莫来石/PSZ/SiC（w）复合材料的韧度可进一步提高至 6.2 $MPa \cdot m^{1/2}$；同样地，单相莫来石陶瓷的强度为 300 MPa 左右，而莫来石/PSZ/SiC（w）复合材料的强度可提高至 450～730 MPa。

洪金生等在莫来石陶瓷基体中同时引入 Y-TZP 和 SiC（p）两种增韧物质，取得了十分显著的增韧补强效果。在分别仔细研究这两种增韧相对莫来石的增韧和补强效果后发现，在莫来石基体中同时引入 Y-TZP 和 SiC（p）能够获得良好的叠加协同效应，即两种适量的补强剂共同作用产生的补强增韧效果明显高于两者单独作用时产生的补强增韧效果之和。在同时引入 20%（体积分数）3Y-TZP 和 30%（体积分数）SiC（p）的情况下，莫来石复相陶瓷的室温抗弯强度和断裂韧度分别达到 610 MPa 和 7.1 $MPa \cdot m^{1/2}$。经过 500℃温差的热震实验后，该复相陶瓷仍保持 500 MPa 的抗弯强度；而单相莫来石陶瓷在同样的热震条件处理前后的抗弯强度分别

为 240 MPa 和 70 MPa，由此可见复相陶瓷的抗热震性能得到很大的改善。图 2.3-70 和图 2.3-71 分别给出了这一复相陶瓷体系的常温和高温力学性能。在该复相陶瓷体系中，SiC 颗粒引起的裂纹偏转和 Y-TZP 引起的微裂纹增韧和相变增韧是主要的增韧机制。如图 2.3-72 所示为该材料的透射电镜照片，清楚地显示出 SiC 颗粒和 3Y-TZP 协同作用与裂纹尖端的情况。利用这一高性能莫来石复相陶瓷体系研制得到的发动机活塞顶已经顺利地通过了 700 h 的台架试验，同时这一材料也可应用于发动机的缸盖底板等其他热机部件，显示出诱人的应用前景。

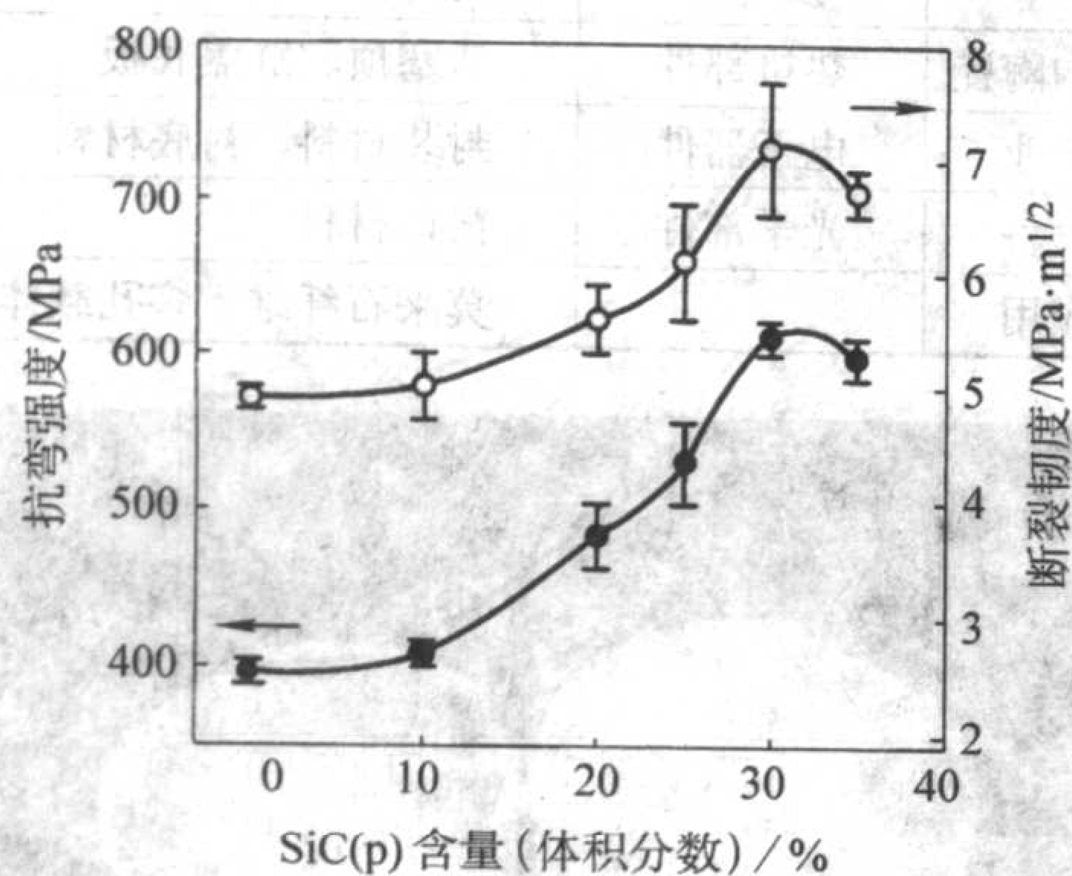


图 2.3-70　20%（体积分数）3Y-TZP/SiC（p）/莫来石复相陶瓷的室温力学性能与 SiC（p）引入量之间的关系

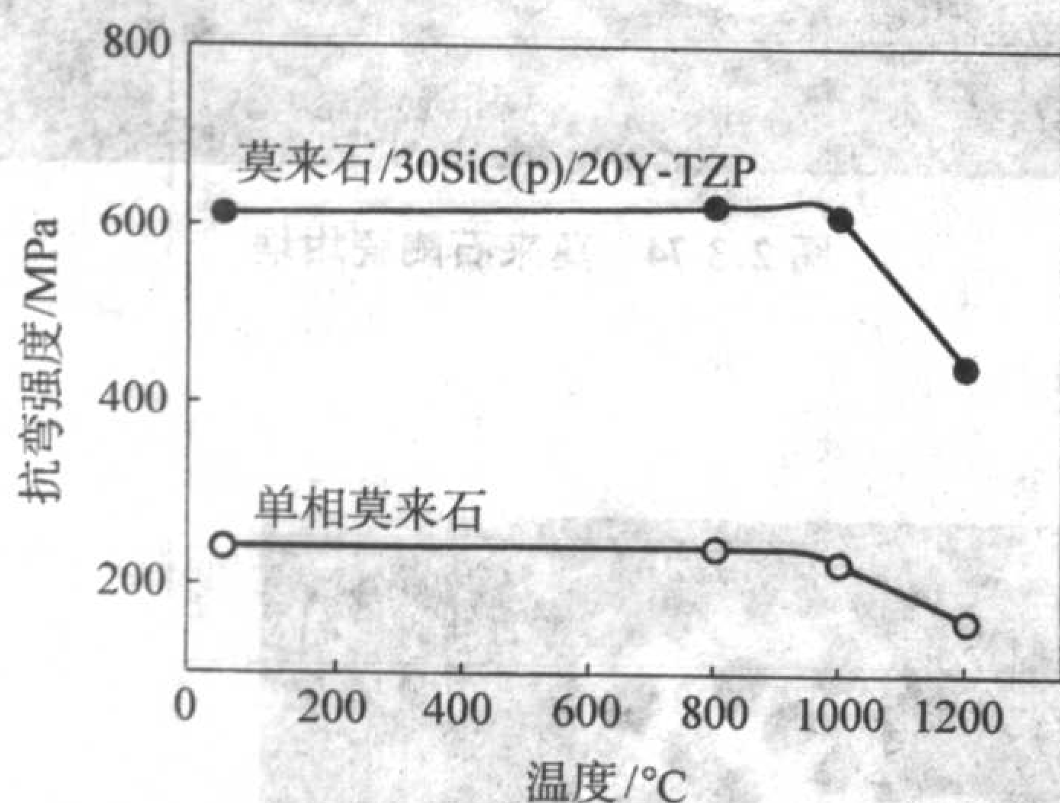


图 2.3-71　20%（体积分数）3Y-TZP/SiC（p）/莫来石复相陶瓷的高温力学性能

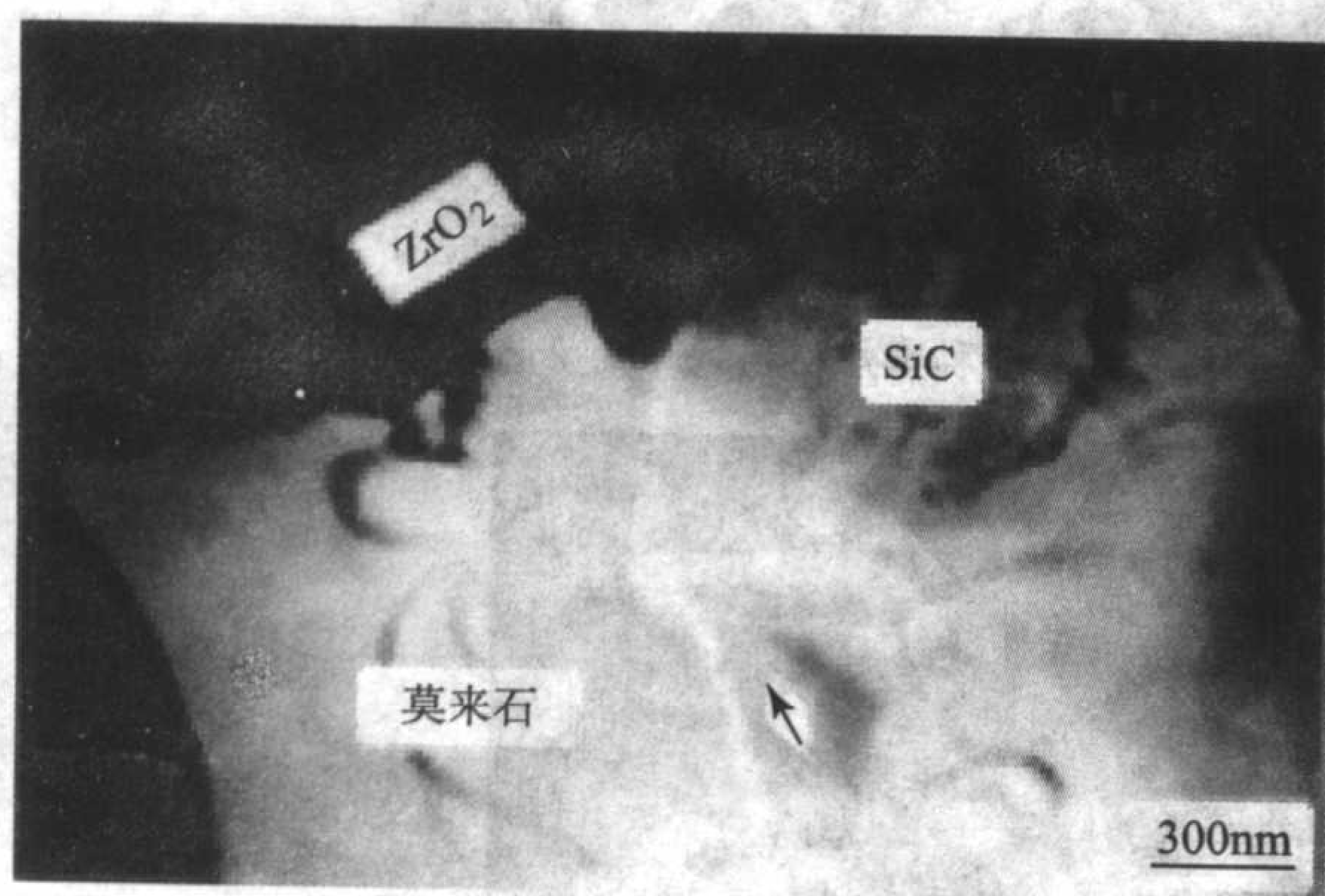


图 2.3-72　20%（体积分数）3Y-TZP/SiC（p）/莫来石基复相陶瓷中裂纹扩展与补强剂的作用

孟佳宏等研究了无压烧结 SiC（p）/氧化锆/莫来石复相陶瓷的性能，以电熔莫来石和共沉淀法制备的 $Zr(OH)_4$/$Y(OH)_3$ 为原料，按 85%莫来石和 15%氧化锆的配比加入 SiC 颗粒，在 0.1 MPa 的氮气气氛下于 1 530～1 650℃烧结。结果表明，在氮气气氛中烧结试样的致密度远比空气中烧结试样的高，达到 99.6%，当 SiC 颗粒含量超过 20%（体积分数）时，无法实现致密烧结。在 SiC 颗粒的添加量为 10%（体积分数）时，与 ZTM_{15} 相比，室温强度和韧度分别提高了 36%和 32%，达到 600 MPa 和 5.8 $MPa \cdot m^{1/2}$。

3.4.5　莫来石陶瓷的热处理

热处理工艺在金属、玻璃和传统陶瓷中应用已十分普遍。随着高温结构材料的快速发展，利用热处理手段提高样品的性能和可靠性越来越显示其重要性。通过净化材料的界面结构，可缓解材料的残余应力和加工应力，并能愈合材料在加工过程引起的裂纹或缺陷。有关莫来石陶瓷的热处理工艺研究，在莫来石/ZrO_2/SiC（p）复合材料体系中有较多的报道。结果显示，莫来石/ZrO_2/SiC（p）复合材料在空气气氛中进行热处理时，材料的力学性能明显提高，含 20%（体积）SiC（p）和 20%（体积分数）Y-TZP 的莫来石复相陶瓷在空气中经过 800℃、6 h 的热处理后，抗弯强度和断裂韧度分别从 480 MPa 和 5.5 $MPa \cdot m^{1/2}$ 提高到 605 MPa 和 6.4 $MPa \cdot m^{1/2}$。

热处理过程中复相陶瓷表面 SiC 颗粒的氧化伴随着明显的体积膨胀，不仅可以在材料表面形成压应力层，而且有愈合材料表面裂纹的作用。晶界玻璃相析晶被认为是引起裂纹愈合的主要原因。相反，若在氮气气氛和氩气气氛下进行热处理，即使在较高的温度条件下，热处理对裂纹的愈合作用以及对材料力学性能的提高作用依然十分微小。

3.5　莫来石陶瓷的光学性能

莫来石较小的双折射率（0.012）说明其光学各向异性小，在适当的工艺条件下可以获得很好的透光性，以醇盐水解工艺制备的高纯超细莫来石粉体为原料，经过 1 750℃、1 h 的真空烧结后可以获得透明的莫来石陶瓷。

近年来莫来石应用于 3～5 μm 的中红外波段处的窗口材料备受人们关注。在特定组成的条件下，在 0.3～4.5 μm 的波长范围内的透过率可达 80%。如图 2.3-73 所示为典型的透明氧化物陶瓷在中红外区域的透过率曲线。由图可知，莫来石陶瓷具有最低的透过截止波长（约为 5 μm），这一现象是由莫来石本身的固有结构所决定的，即由莫来石结构中 Si—O 化学键所决定。但在波长为 4.3 μm 处有一处很强的吸收峰，其原因可能与莫来石陶瓷中纳米微区范围内的非晶态杂质有关。通过优化莫来石的制备工艺能够较好地改善这一缺陷，如以化学气相沉积（CVD）工艺、溶胶－凝胶（sol-gel）工艺和聚合物前驱体工艺所得粉体出发制备得到的透明莫来石的透过率曲线，4.3 μm 处的吸收峰已经基本消失。

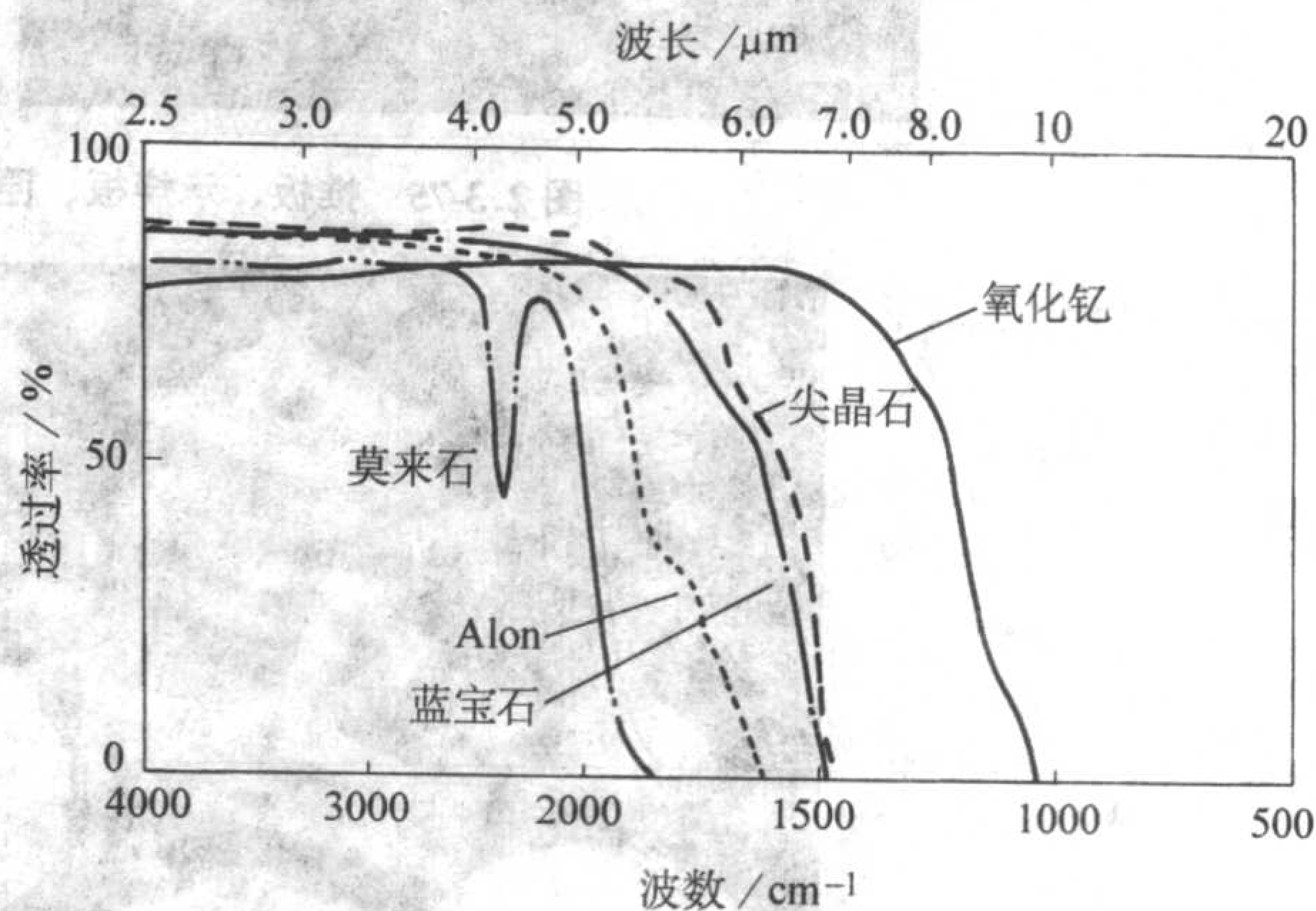


图 2.3-73　莫来石陶瓷与典型的透明氧化物陶瓷的透过率曲线

3.6　莫来石陶瓷的应用

莫来石的工业生产起始于 20 世纪 60 年代，目前全球年

产莫来石及其熟料制品约20万吨。众所周知，莫来石在传统耐火材料中起着极其重要的作用，如莫来石以及莫来石－刚玉类耐火材料均以莫来石为主要晶相。将黏土或 Al_2O_3-SiO_2 系矿物原料在高温下热处理则很容易析出莫来石。由于析出莫来石的晶体形貌往往是针状结构，晶粒间相互滑移减少，使得莫来石质耐火材料具有较高的机械强度、高温荷重条件下变形小、抗冲击性能好等优良特性。在冶金工业中，主要用作热风炉砖和窑具砖；在玻璃工业中，主要用在玻璃窑的底部和顶部结构中；在燃气工业中，主要用于炼焦炉、燃气发生器中。如要求抗热震性能好的高温夹具或辊道，陶瓷工业中广泛使用的辊棒、推板、承烧板、匣体、坩埚等各种窑具和各种窑炉材料，在较高温度下长期使用的喷嘴、夹具和保护套管。

近二十年来，莫来石作为一种单相陶瓷或以此为基体的复合材料，在高温结构材料领域得到广泛关注。主要原因是莫来石陶瓷能够在高温条件下保持很大部分的室温强度，并且具有很好的抗蠕变、抗氧化和抗热震等优良性能。莫来石陶瓷的优异性能使其在光学、介电和结构材料领域得到广泛应用。鉴于莫来石陶瓷具有较低的热导率和线膨胀系数，因而在中高温条件下工作热应力较小，经过强化和增韧，使其力学性能明显改善，可用于陶瓷发动机的某些关键部件，如活塞顶和缸盖底板等部件。在"七·五"和"八·五"国家科技攻关计划的支持下，我国科技人员经过多年来不懈的努力，已经成功地将增韧莫来石陶瓷活塞顶和陶瓷缸盖底板应用于无水冷却发动机上，圆满地通过了台架试验，装车路试超千公里，在此方面处于国际首创和领先地位。

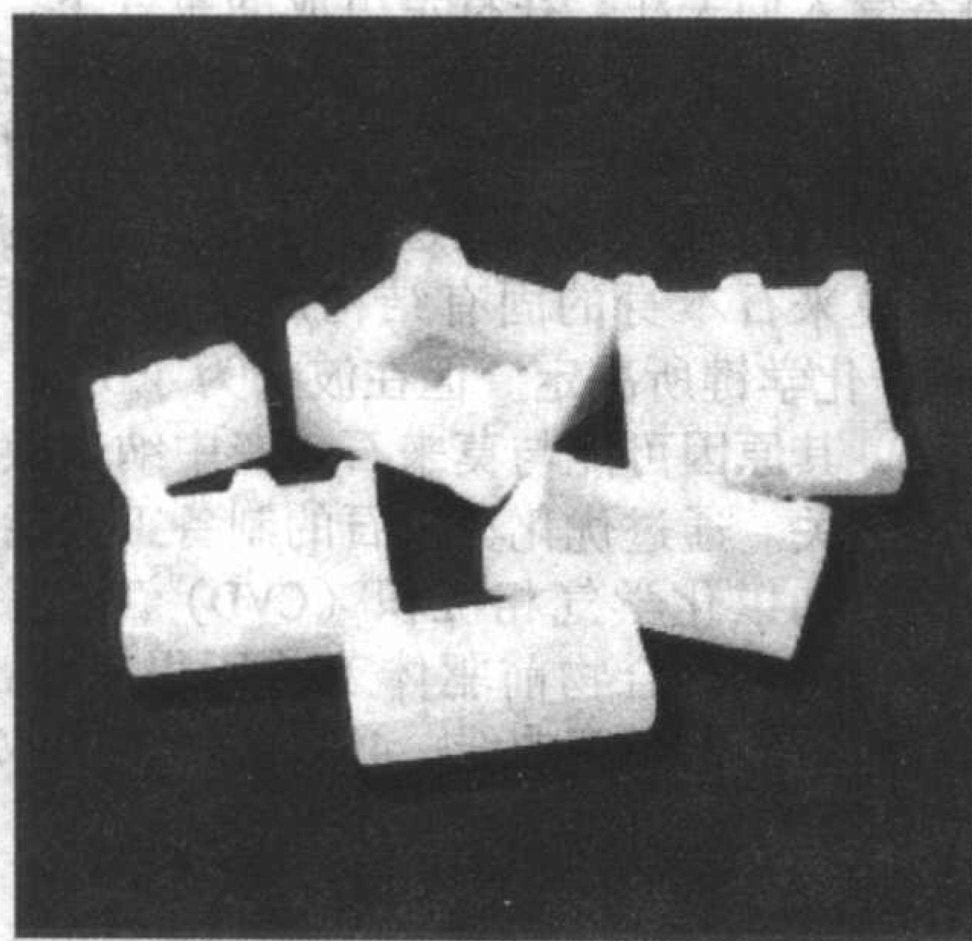
表2.3-25列出了莫来石陶瓷在不同领域中的应用情况。如图2.3-74～图2.3-78所示为具有代表性的莫来石陶瓷制品和部件。

表2.3-25　莫来石陶瓷在不同领域的应用情况

应用领域	应用场合	应用部位
水泥工业	回转炉窑	内衬材料
陶瓷工业	窑炉	推板、承烧板、匣体、坩埚
玻璃工业	玻璃熔窑	窑池、窑壁，给料机、热电偶保护套
有色金属工业	熔铝炉	与液态铝接触的部位
钢铁工业	高炉连铸系统	炉衬、水口
石化工业	反应器	内衬材料
高温结构陶瓷	热机部件	活塞顶、缸盖底板
信息产业	电子器件	封装材料、衬底材料
精密设备	光学部件	窗口材料
其他应用		莫来石纤维、多孔载体



图2.3-74　莫来石陶瓷坩埚



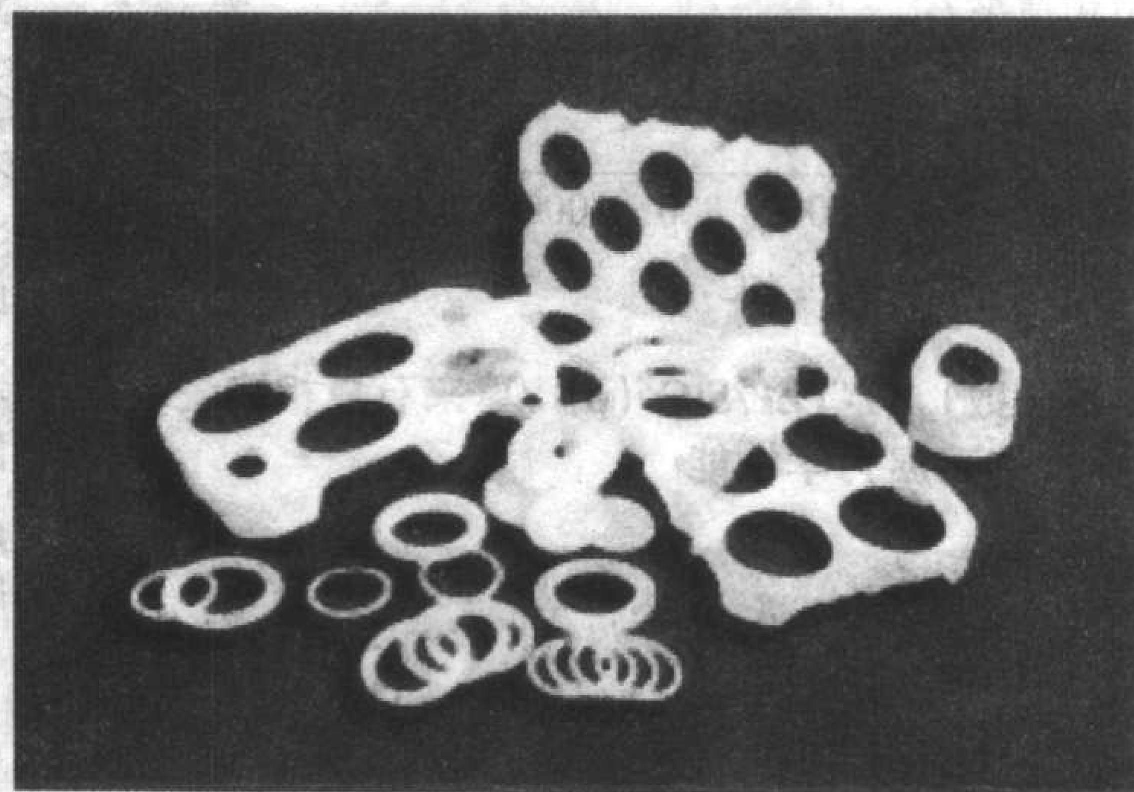


图2.3-75　推板、承烧板、匣体、坩埚等各种窑具和各种窑炉材料

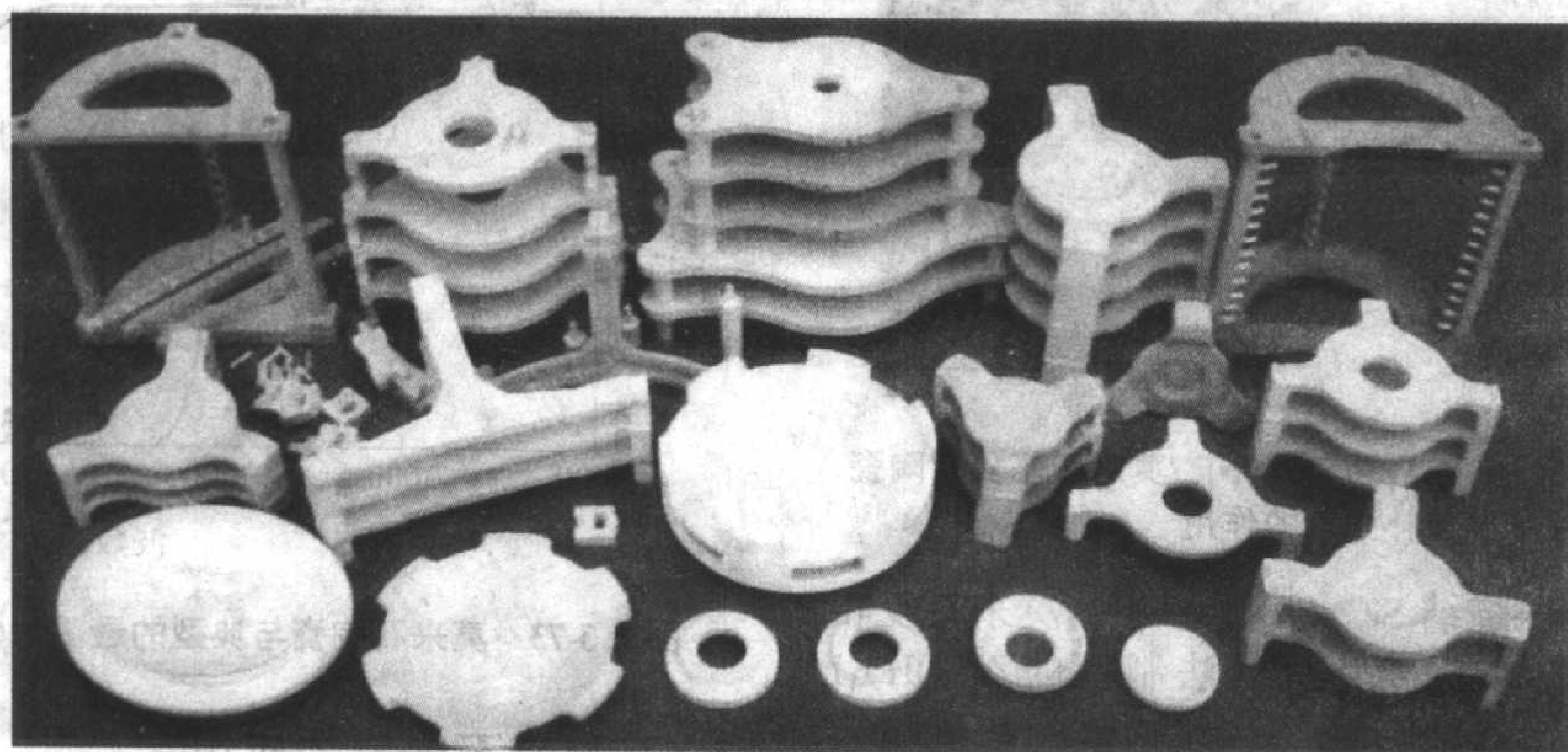


图2.3-76　莫来石－堇青石陶瓷窑具：全支撑支架

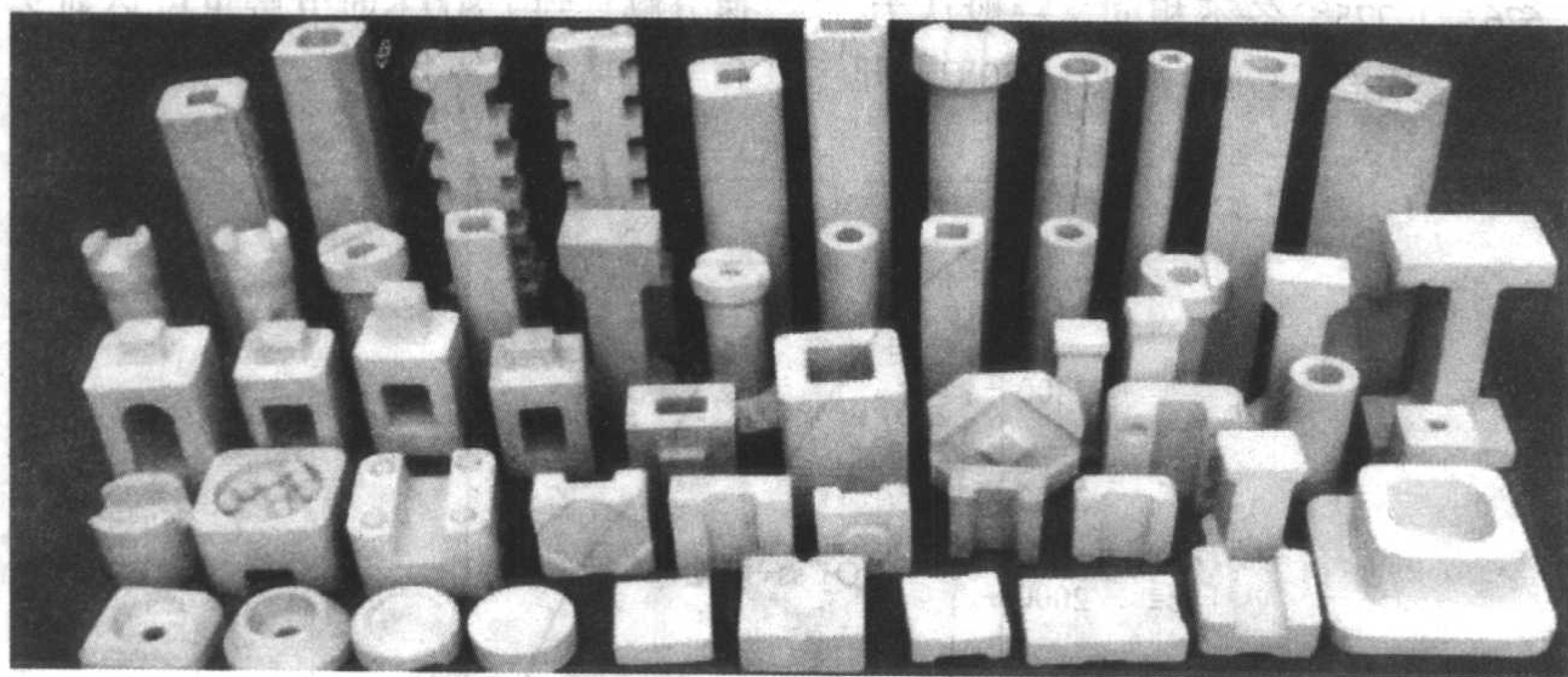


图 2.3-77 莫来石－堇青石陶瓷窑具：可调层高支柱

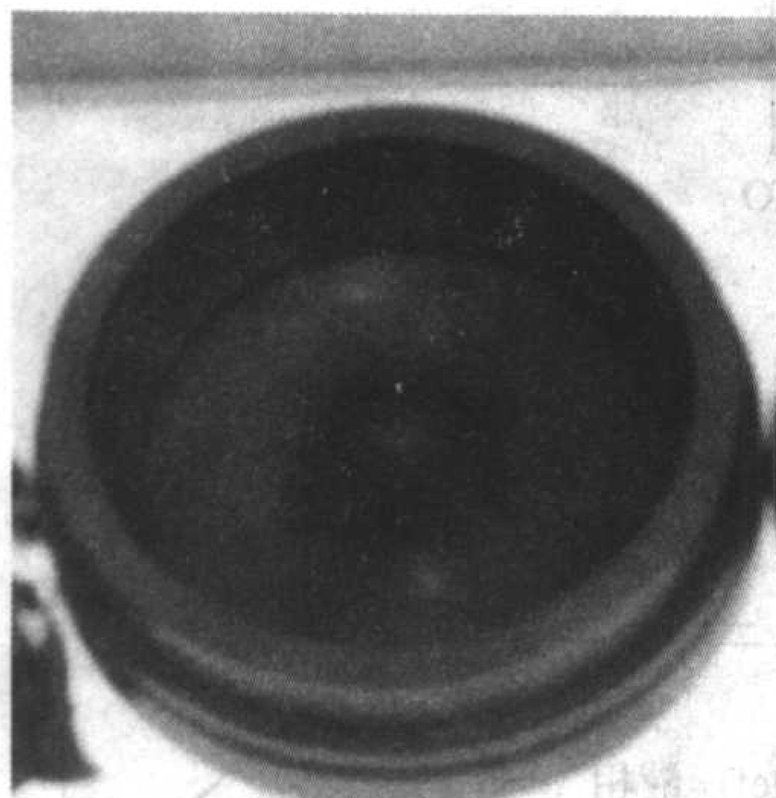


图 2.3-78 莫来石陶瓷基复合材料活塞顶

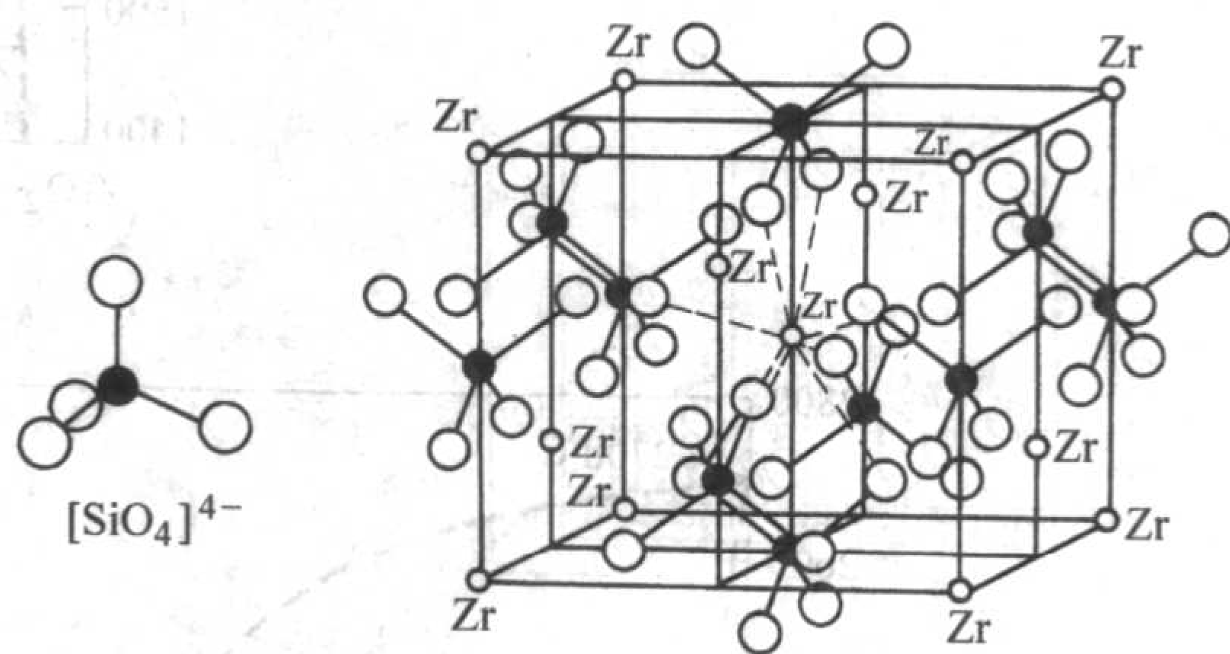


图 2.3-79 锆英石的晶体结构示意图

4 锆英石陶瓷

锆英石（zircon）是 ZrO_2-SiO_2 二元体系中惟一稳定的化合物，分子式为 $ZrSiO_4$，理论组分为：ZrO_2 67.22%（质量分数），SiO_2 32.78%（质量分数）。纯的锆英石颜色为白色，因常常含有铁的化合物，故一般呈现淡黄色或棕色。锆英石广泛存在于自然界的天然矿石中，但大多与其他矿物共生，并经常含有少量铪（Hf）、钍（Th）等放射性稀有元素。世界上主要的锆英石资源分布在澳大利亚和南非，在我国主要分布于海南、广东和辽宁等地。世界上已探明锆英石储量以 ZrO_2 计为 2 800 万吨，而中国的锆英石储量约为 500 万吨，居世界第五位。

4.1 锆英石的结构和物性

锆英石晶体为两端面呈四方双锥的柱状晶体，属于具有岛状结构的硅酸盐矿物。其分子结构为金红石型结构，如图 2.3-79 所示。其中硅氧四面体 $[SiO_4]^{4-}$ 独立存在，Si—O 键长为 0.162 2 nm，它们之间通过 Zr^{4+} 相互连接起来，每一个 Zr^{4+} 填充在八个 O^{2-} 之间，组成 $[ZrO_8]$ 锆氧十二面体。其中的 Zr—O 键可分为两类：Zr^{4+} 与其中四个 O^{2-} 的距离为 0.213 1 nm，而与另外四个 O^{2-} 的距离为 0.226 8 nm。从 c 轴方向上看，$[SiO_4]^{4-}$ 四面体与 $[ZrO_8]$ 十二面体通过共用边相互交替连接后成为平行于 c 轴的长链，这些长链在平行于 a 轴的方向以 $[ZrO_8]$ 十二面体共用边的方式组成锆英石晶格。其晶体点阵结构属四方晶系，空间群为 $I4_1/amd$，晶格常数为 $a = 0.661$ nm，$c = 0.598$ nm，$Z = 4$。

锆英石具有良好的化学稳定性，在较宽的温度范围内，绝大多数酸（除 HF 外）都不与锆英石发生反应；相比而言，锆英石较易在碱的作用下发生分解。锆英石制品具有较好的抗渣性，不易为熔渣所润湿。锆英石材料的抗热震性能极其优异。有研究报道，将锆英石试样急热至 850℃，然后

表 2.3-26 锆英石的基本物理化学性质

性质	数值
理论密度/$g \cdot cm^{-3}$	4.67
熔点/℃	1 700～1 750
莫氏硬度	7.5
弹性模量/GPa	230
抗弯强度/MPa	200～300
断裂韧度/$MPa \cdot m^{1/2}$	2～3
折射率	2.01；1.95
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	4.1（20～1 000℃）
热导率/W·$(m \cdot K)^{-1}$	5.0（100℃） 4.3（500℃） 4.1（1 000℃）
质量热容/J·$(g \cdot K)^{-1}$	0.535
介电常数	12（17～22℃）；8.51（450℃）

于水中急冷。反复 67 次以上，样品完好无破损。锆英石材料经 280℃的温差急冷后，材料的抗弯强度保持不变，抗热震性能明显优于莫来石和氧化铝。从锆英石材料的物性来分析，锆英石在较宽的温度范围内具有较小的线膨胀系数，再加上高温下由锆英石分解出来的游离氧化硅形成玻璃后可以缓冲晶体体积变化胀缩的影响。同时分解出来的 ZrO_2 在适当温度下还可以与氧化硅再结合形成锆英石，这样由锆英石分解出来的单斜相氧化锆就不像单纯氧化锆材料发生相变造成的应力那么显著。

锆英石的基本物理化学性质见表 2.3-26。

对于 ZrO_2-SiO_2 系统相图，人们很早就开始研究并相继由 C.E.Curtis 和 H.G.Sowman、R.F.Geller 和 S.M.Lang、W.C.Butterman 和 W.R.Foster 提出了三个有关的相图，如图 2.3-80 所示。从这些相图中可以看出，对于 ZrO_2-SiO_2 体系而言，$ZrSiO_4$ 是其中惟一稳定的化合物，从室温到锆英石分解之前一直保持结构稳定，无相变发生。所不同的是锆英石分解为

ZrO_2 及 SiO_2 的温度从 1 676～1 775℃各不相同。一般认为，锆英石自 1 600～1 650℃开始发生缓慢分解，从 1 750℃起迅速分解，到 1 800℃时分解量可达到 95%，分解产物为单斜相氧化锆和二氧化硅。

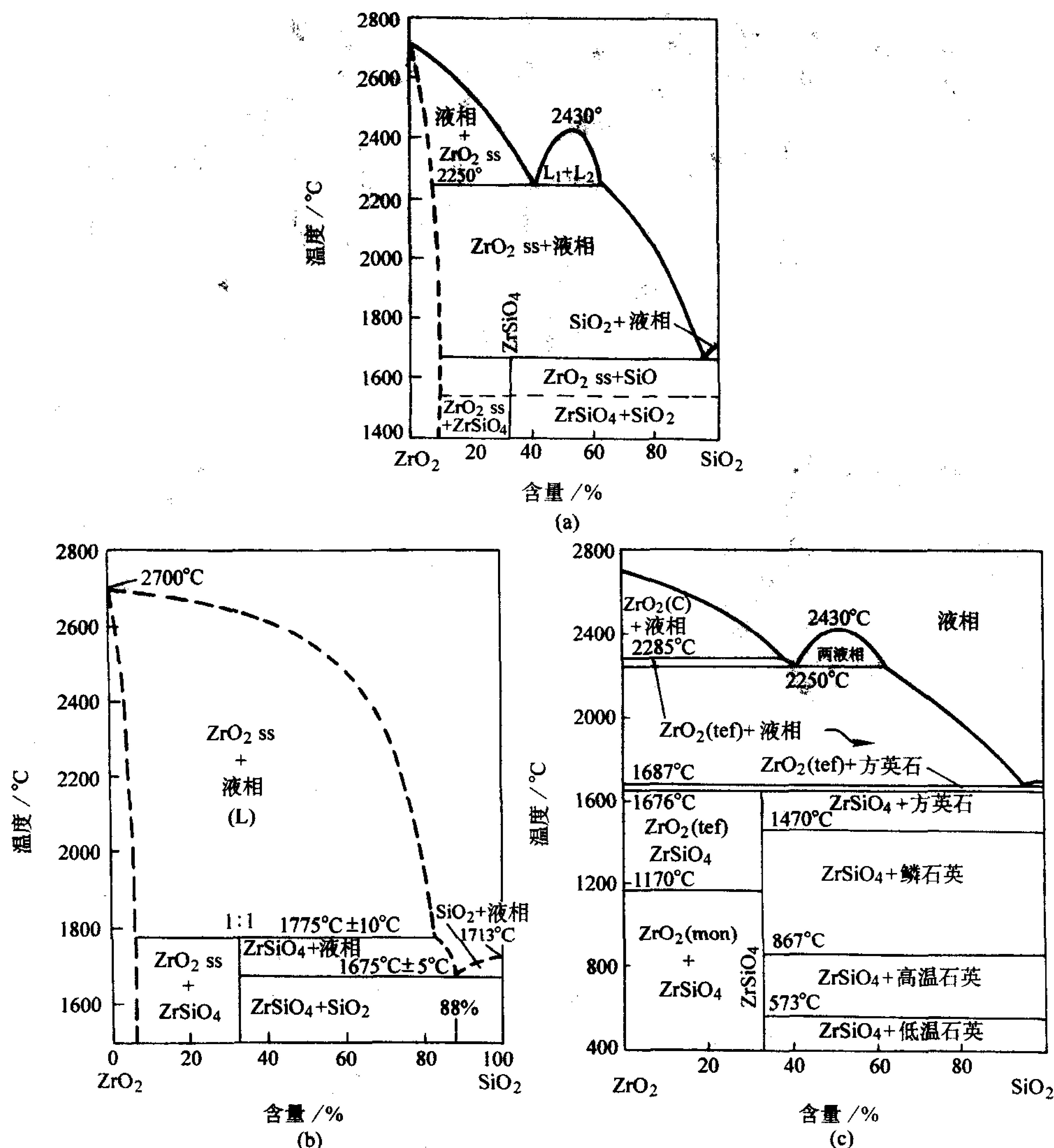


图 2.3-80　(a) C.E.Curtis 和 H.G.Sowman; (b) R.F.Geller 和 S.M.Lang; (c) W.C.Butterman 和 W.R.Foster 提出的 ZrO_2-SiO_2 系统相图

关于 $ZrSiO_4$ 的分解温度历来有不同的意见。研究表明，锆英石中杂质的种类和含量高低对锆英石分解温度的影响极大。特别是 Na_2O、CaO、MgO、Al_2O_3 等金属氧化物能大大促进 $ZrSiO_4$ 的分解。表 2.3-27 列出了不同杂质含量的锆英石的分解温度，从中可以看出，锆英石纯度不同，其分解温度可相差 150～200℃。

表 2.3-27　不同杂质含量下锆英石的分解温度

ZrO_2 含量(质量分数)/%	杂质(质量分数)/%	分解温度/℃
55%	10.86%	1 550
62%	2.50%	1 700
65%	1.13%	1 700～1 750

4.2　锆英石陶瓷粉体的制备研究

天然的锆英砂原料已经基本满足锆英石在耐火材料领域应用的要求。近年来当人们开始探索锆英石材料在高温结构材料领域中的应用时，首先面临的问题就是高纯锆英石超细粉体的制备。如果不能有效地解决这一问题，那么由天然锆英石粉体中的杂质引起锆英石主相在较低温度下的分解以及由此带来的其他问题将使锆英石的优良性能无法充分发挥。目前报道的研究工作可分为溶胶-凝胶法、湿化学沉淀法、水热法和喷雾热解法等几类。

4.2.1　溶胶-凝胶法

最早报道利用溶胶-凝胶法（sol-gel）制备 $ZrSiO_4$ 粉体的工作是由美国新墨西哥大学的 R.F.Haaker 和 R.C.Ewing 完成的。采用的起始原料为硝酸氧锆 [$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$] 和四乙氧基硅烷[$Si(OC_2H_5)_4$]，按适当的配比在甲醇和水的混合溶剂中处理若干小时后完成凝胶化过程。将凝胶在 1 475℃下煅烧 24 h 后得到了单粒径约为 5 μm 的锆英石粉体。

H.Kobayashi 和 T.Mori 对于 sol-gel 工艺制备 $ZrSiO_4$ 粉体过程中工艺条件的优化进行了系统的研究。采用的起始原料有 $ZrOCl_2$、$Zr(OC_3H_7)_4$、$Si(OC_2H_5)_4$ 和 SiO_2 胶体等，对 sol-gel 工艺过程中的各种反应条件如 pH 值、反应液浓度、凝胶化温度和时间、煅烧温度等与 $ZrSiO_4$ 合成的关系进行了较详细的研究。引人注意的是，反应体系在 100℃下回流若干小时得到的凝胶结构中含有锆英石分子中的特征 Zr—O—Si 键，说明在 sol-gel 过程中生成的凝胶分子结构同 $ZrSiO_4$ 有类

似之处。该凝胶在1 350～1 400℃的煅烧温度下煅烧2 h后可得到粒径小于0.5 μm的单相$ZrSiO_4$粉体。G. Vlimin等在研究锆英石的合成过程中独辟蹊径，在胶体中引入适量的晶种（crystal seeds），以期能有效降低锆英石的成核温度，促进锆英石的成核反应，提高锆英石的生成率。结果发现，当前驱体中均匀地引入3%（摩尔分数）的$ZrSiO_4$晶种后，与不加入晶种相比较，$ZrSiO_4$的初始生成温度下降150℃，锆英石的产率也有所提高，显示了该方法独特的优越性。生成温度降低的原因是由于晶种的表面能大大降低了新生成锆英石相的成核势垒。锆英石的生成机理主要是非均相成核（heterogeneous nucleation），引入晶种与生成产物间的晶格常数的匹配程度决定了晶种效果的好坏。研究结果显示，当引入的晶种同生成相一致时，效果最佳。

除此之外，文献中还有在sol-gel过程中引入过渡金属离子（如Ni^{2+}、Mn^{2+}）和卤化物（如NaF、NaCl、CaF_2）来促进$ZrSiO_4$合成的报道，但是这一类方法不可避免地在合成的粉体中存在有较多的引入杂质，无疑将对粉体的性能产生不利影响。

4.2.2 湿化学沉淀法

施鹰等发展了一种新颖、简便的湿化学制备方法来合成高纯超细的亚微米级锆英石粉体。采用$ZrOCl_2$和气凝SiO_2为起始原料，在湿化学环境中尽可能保证不同元素均匀分布的基础上，利用X射线衍射、透射电镜和红外光谱等手段系统地研究了工艺过程中湿化学沉淀和洗涤过程、合成温度等条件对锆英石合成的影响。为了有效地降低锆英石的合成温度，在湿化学过程后得到的凝胶前驱体中引入少量的天然锆英石晶种，大大地提高了所制备粉体中锆英石相的含量。在优化工艺条件的基础上，在1 400℃左右的温度下得到了基本为单相的高纯亚微米级锆英石粉体，如图2.3-81所示为不同晶种引入量条件下煅烧温度与锆英石生成率之间的关系。在工艺优化的条件下合成粉体杂质总含量仅为0.153%（质量分数），粉末晶粒尺寸为0.2～0.3 μm。如图2.3-82所示为该方法在1 400℃煅烧条件下合成锆英石粉体的TEM照片。采用该方法研制锆英石粉体的化学纯度和显微结构形貌均大大优于天然锆英石粉体。研究结果同时表明，引入晶种情况下锆英石相的生成机理为发生在晶种表面的非均相成核反应。计算表明，此时锆英石生成的活化能明显低于未引入晶种时的情况。

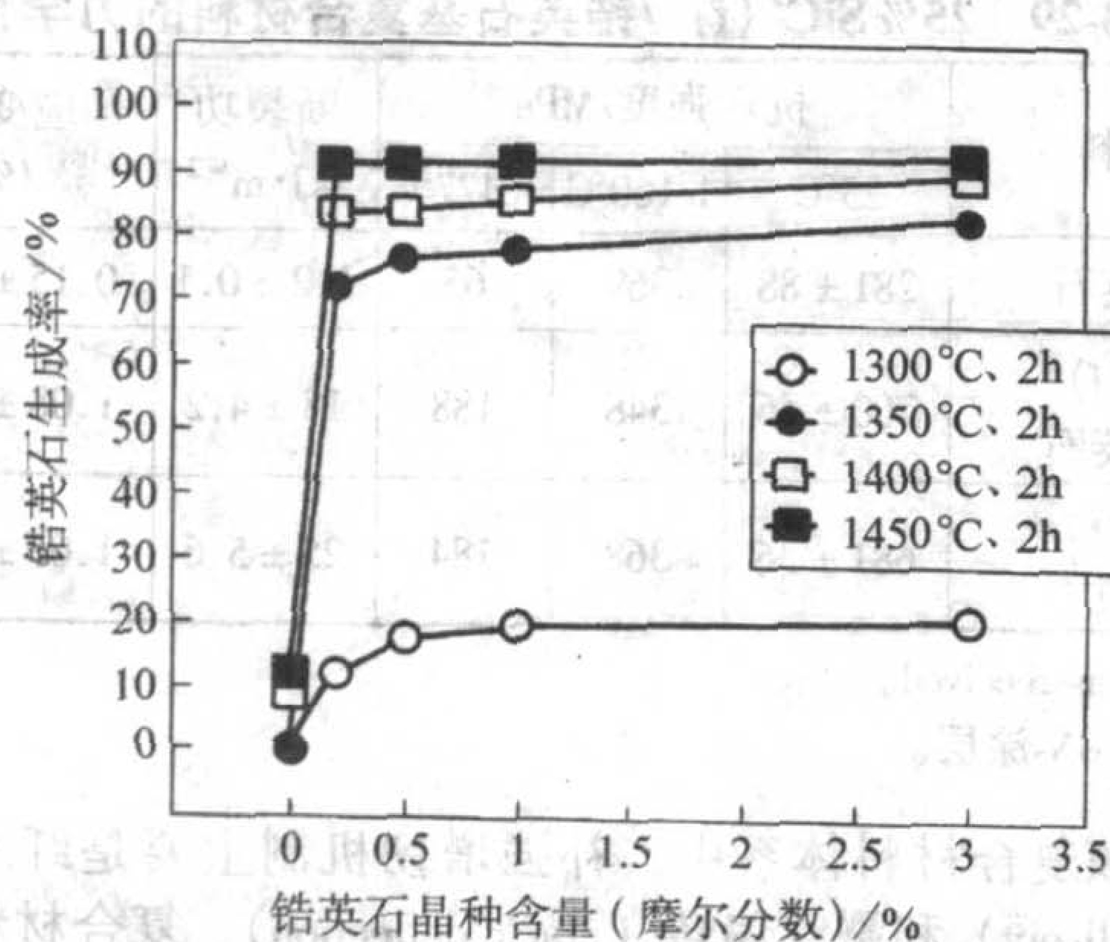


图2.3-81 湿化学方法合成锆英石粉体中不同煅烧温度下晶种引入量与锆英石生成率之间的关系

4.2.3 水热法

E. C. Subbara和G. Vilmin分别报道了利用$ZrOCl_2$及TEOS实现了锆英石粉体的水热合成。所采用的水热工作介质为C_2H_5OH，水热处理条件为200℃、48 h。

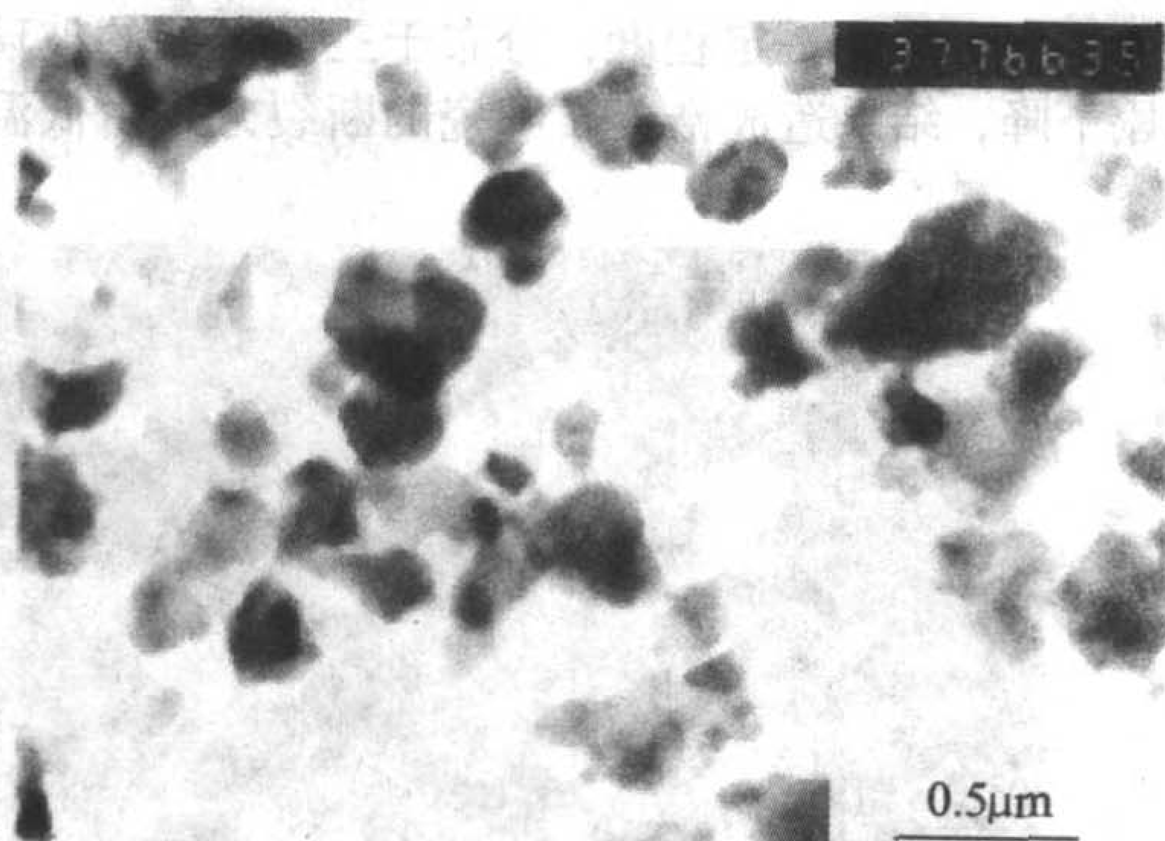


图2.3-82 湿化学方法合成的亚微米级锆英石粉体

4.3 锆英石陶瓷材料的烧结研究

人们在不断了解锆英石性能的基础上，逐渐认识到它是一种潜在的具有优良性能的高温结构材料，特别是锆英石陶瓷在较宽的温度范围内具有较低的线膨胀系数，而且抗热震性能非常出色，其抗弯强度可保持到1 200℃而不下降，因此在较高温度下的温度骤变场合具有广泛的应用前景。

4.3.1 无压烧结锆英石陶瓷

自20世纪80年代末起文献中才报道了有关单相锆英石陶瓷的烧结研究工作。一般认为，锆英石是一种较难烧结的复合氧化物。耐火材料用锆英石砖的密度为3.9～4.0 g/cm³，仅为其理论密度的85%～90%，远远达不到高性能结构陶瓷的要求。M. Sugai和S. Somiya发现在锆英石中添加Al_2O_3-TiO_2-SiO_2系统化合物能有效地促进锆英石的烧结，其作用机理是在高温下SiO_2和TiO_2形成液相促进锆英石的烧结，Al_2O_3的作用是调节高温下液相的黏度从而有利于锆英石的致密化。在1 600℃、2 h的烧结条件下，锆英石的相对密度可达95%左右。但是，所引入的助烧结剂含量较大，达10%～20%（质量分数），所得锆英石陶瓷的力学性能难以优化。

森利之等以自制高纯超细锆英石粉体为基础，采用传统的干压-冷等静压成形工艺，初步研究了锆英石陶瓷的无压烧结行为。结果表明，高纯锆英石粉体的烧结温度在1 650℃以上，经1 680℃、4 h烧结后，单相锆英石陶瓷的密度可达理论密度的98%以上。SEM图像显示晶粒发育较完整，晶粒尺寸为2 μm左右。烧结样品经高温等静压处理后，材料的各项性能有不同程度的提高。表2.3-28列出了所得锆英石陶瓷的主要力学性能。

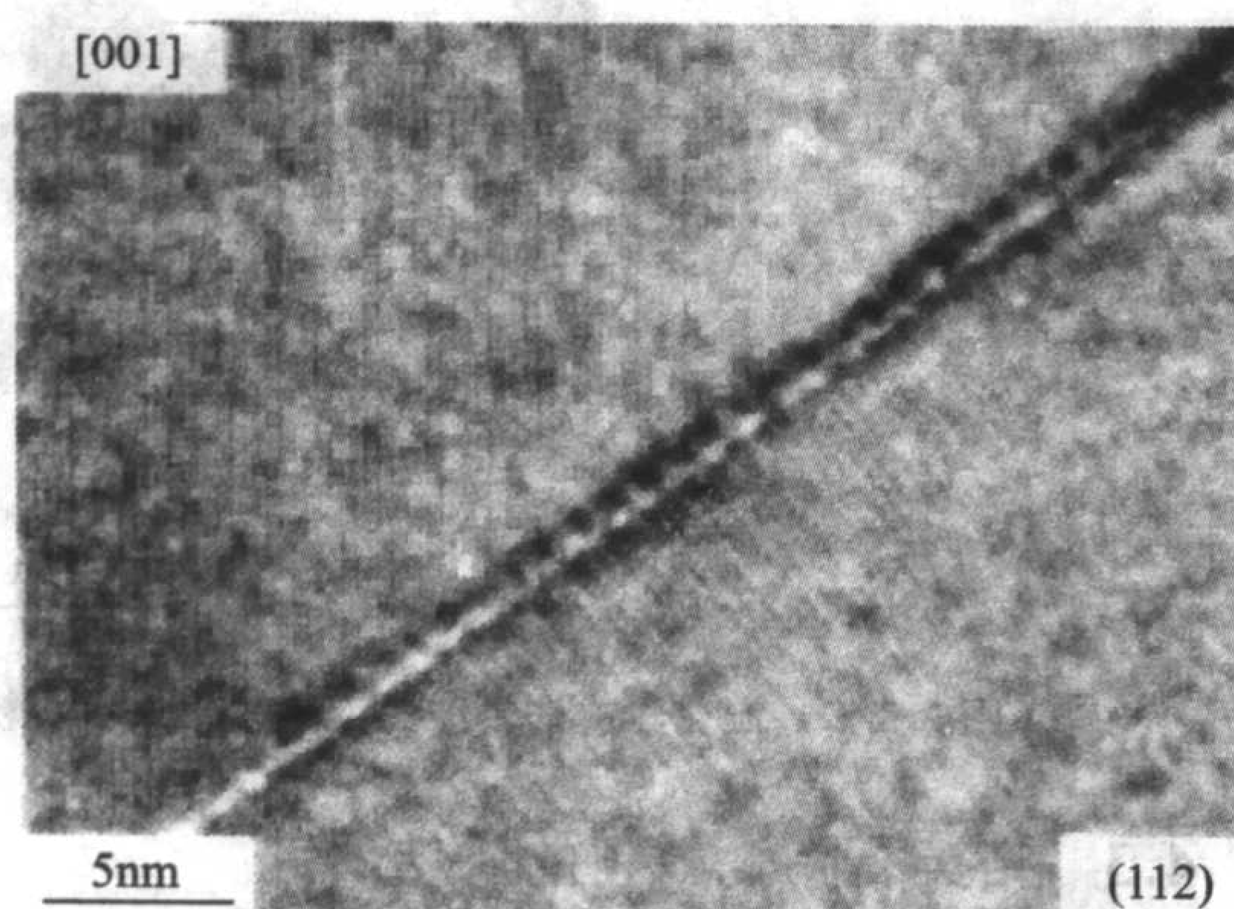
表2.3-28 无压烧结锆英石陶瓷的力学性能

项 目	抗弯强度/MPa	断裂韧度/MPa·m$^{1/2}$	硬度/GPa
无压烧结（1 680℃、4 h）	320	2.6	13
烧结后HIP处理	390	2.7	13

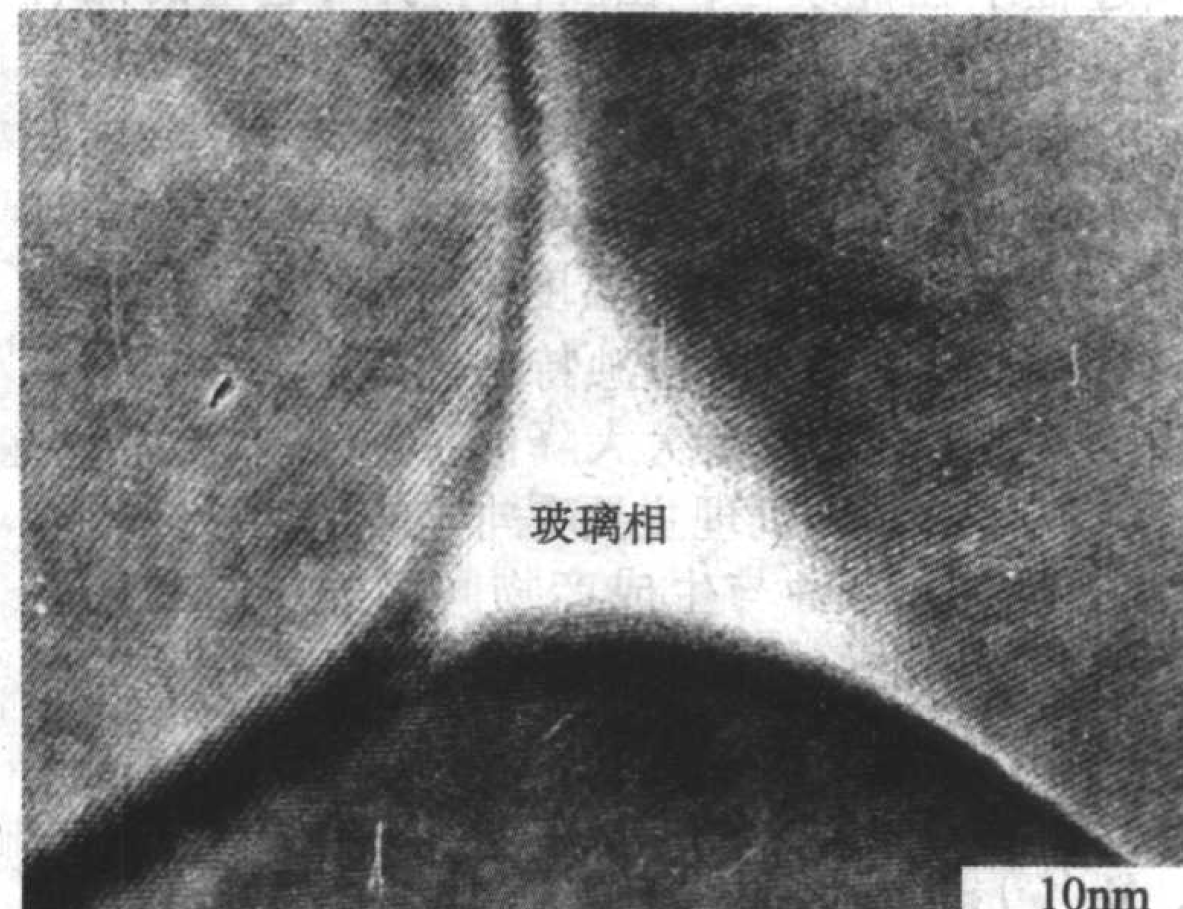
4.3.2 热压烧结锆英石陶瓷

施鹰等利用湿化学法制备的高纯超细锆英石粉体，在1 600℃、30 MPa的热压条件下，制备出了相对密度达99.1%的锆英石陶瓷。其室温抗弯强度和断裂韧度分别达到310 MPa和3.0 MPa·m$^{1/2}$，而且其抗弯强度可从室温保持到1 000℃而不下降，在1 400℃时的抗弯强度仍能保持室温条件下的70%。断口形貌显示锆英石陶瓷显现出典型的穿晶断裂行为，通过对所制备的热压锆英石陶瓷晶界相进行高分辨透射电镜（HREM）观察后发现，高温下锆英石强度的下降同少量分布于三晶粒交汇处的玻璃相有关，如图2.3-83所

示。随着温度升高到一定程度，分布于三晶界处的玻璃相的强度急剧下降，结果造成锆英石陶瓷的断裂方式由低温条件下的穿晶断裂转变为高温条件下的沿晶断裂。从图2.3-84所示不同温度下锆英石的断口形貌中可以清楚地看到这一现象。

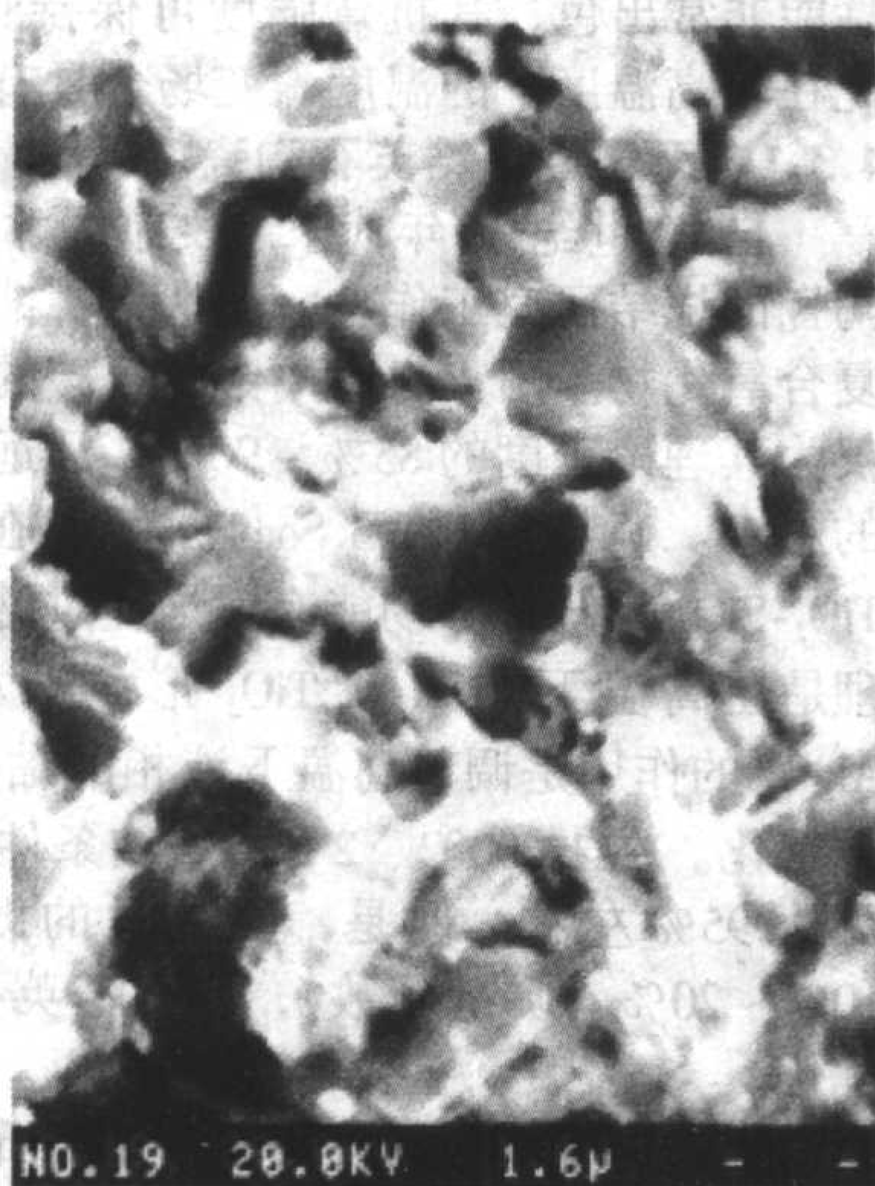


(a)

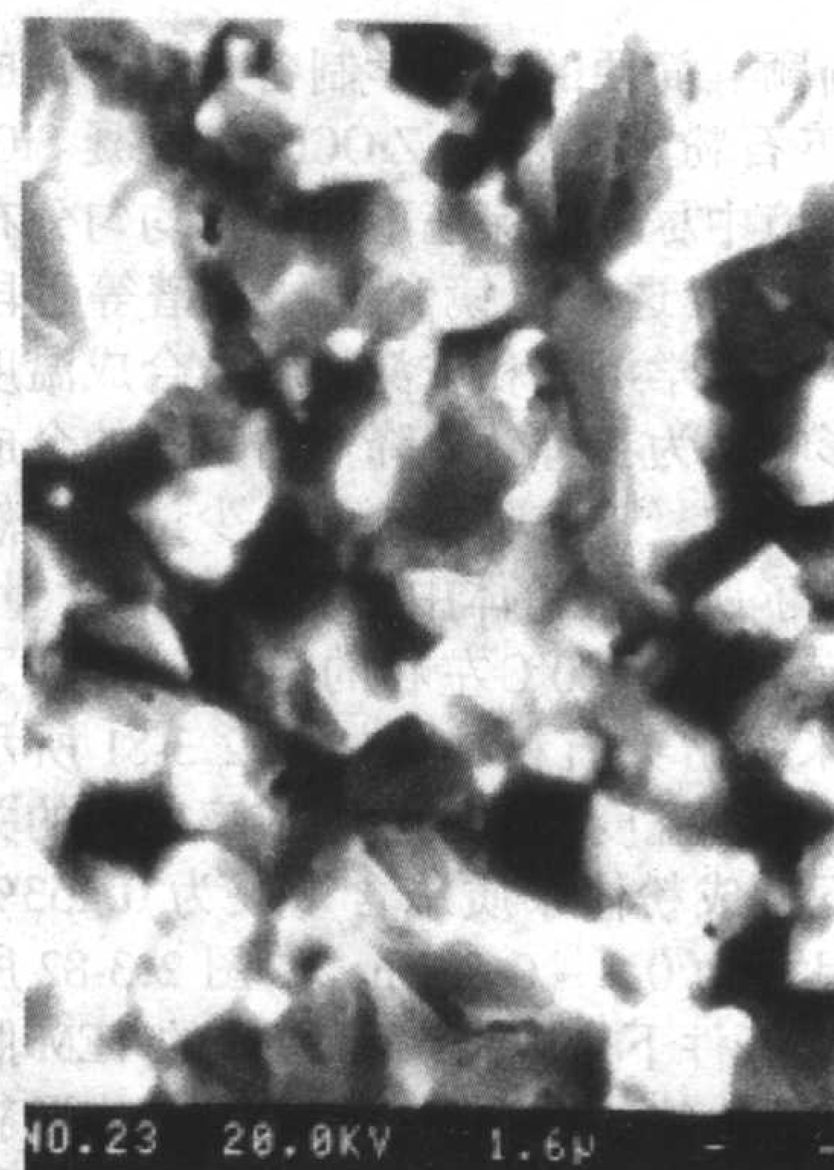


(b)

图2.3-83 热压锆英石陶瓷的（a）晶粒间界高分辨形貌和（b）三晶界交汇处玻璃相高分辨形貌



(a)



(b)

图2.3-84 （a）室温和（b）1 400℃条件下热压锆英石陶瓷的断口SEM形貌

4.4 锆英石陶瓷基复合材料

4.4.1 纤维增强锆英石基复合材料

1986年，美国海军实验室的B.Bender等报道了SiC纤维补强锆英石的研究。其制备工艺以ZrO_2和SiO_2为起始原料，采用反应热压法，所得复合材料的抗张强度（tensile strength）最高可达700 MPa，断裂韧度（K_{IC}）为15 MPa·m$^{1/2}$。在此之后，R.N.Singh在研究SiC纤维增强莫来石基复合材料的过程中发现，由于莫来石基体的线膨胀系数（4.8×10^{-6}/℃）同SiC纤维的线膨胀系数（3×10^{-6}/℃）有较大的差异，因此在制备的SiC(f)/莫来石复合材料中往往存在有垂直于纤维方向的微裂纹，导致材料性能下降。为使基体材料与SiC纤维补强剂之间有更好的物理和化学相容性，Singh选择了线膨胀系数比莫来石低，同时能有效地防止SiC纤维氧化的锆英石作为基体材料，采用热压烧结工艺，得到了单向长纤维补强锆英石基复合材料，其中SiC纤维含量为25%（体积分数），锆英石基体的平均晶粒尺寸为2.5 μm。表2.3-29列出了相应材料的力学性能。由表可知，纤维补强的效果非常明显，强度提高了1～2倍，断裂功提高了一个数量级。

表2.3-29 25%SiC（f）/锆英石基复合材料的力学性能

材料	抗弯强度/MPa			断裂功 /kJ·m^{-2}	应变量 /%
	25℃	1 160℃	1 477℃		
锆英石	281±88	369	65	1.2±0.1	0.15±0.02
SiC (f)① /锆英石	700±56	348	188	18±4.2	1.08±0.13
SiC (f)② /锆英石	681±36	368	184	25±5.6	1.06±0.03

① as-received。
② BN-涂层。

在该复合材料体系中，补强增韧机制主要是纤维拔出（fiber pull-out）和裂纹偏转（crack deflection）。复合材料断裂过程中显现出较明显的塑性特征，纤维与基体间的界面解离应力（fiber-matrix interfacial debonding stress）决定了材料的力学性能，采用BN涂层有效地防止了烧结过程中纤维与基体间的反应，降低了它们之间的界面结合力，从而大大地有利于材料断裂过程中纤维的拔出。由表2.3-29可知：采用具有BN涂层的纤维补强的复合材料的断裂功明显高于无BN涂层的纤维补强复合材料。在高温下（1 100℃左右），该材

料系统仍然保持较好的力学性能。

4.4.2 晶须、颗粒补强锆英石基复合材料

有关晶须、颗粒补强锆英石基复合材料的研究在国际上才刚刚兴起，主要方向是在锆英石陶瓷中引入高强度、高模量的补强剂（如晶须、颗粒等）来提高锆英石陶瓷的力学性能，目前已经取得了明显的进展。表 2.3-30 为目前得到的晶须和颗粒补强锆英石基复相陶瓷的力学性能与基体之间的对比。

表 2.3-30 晶须、颗粒补强锆英石基复相陶瓷的力学性能

材料组分	相对密度 /%	抗弯强度 /MPa	断裂韧度 /$MPa\cdot m^{1/2}$	烧结方法
锆英石 锆英石 +20%碳化硅晶须	96.5 94.0	281±88 342±15	— —	热压烧结
锆英石 锆英石 +20%碳化硅晶须	99 98	300 460~530	2 3~4	热压烧结
锆英石 锆英石 +20%氧化锆	96 99	288±23 260±20	2.7±0.2 3.8±0.1	无压烧结
锆英石 锆英石 +20%碳化硅颗粒 锆英石 +20%碳化钛颗粒	99.1 97.8 97.8	310 320 310	3.0 3.8 4.5	热压烧结

在单一补强剂强化锆英石陶瓷研究的基础上，施鹰等研究了 3Y-TZP 和 SiC 晶须及 3Y-TZP 和 SiC 颗粒对锆英石陶瓷基体的协同补强增韧行为。结果发现，3Y-TZP 和 SiC 晶须或 SiC 颗粒同时引入锆英石基体后，两类不同的补强剂之间具有明显的协同增韧效应，即两类补强剂共同引入后产生的补强增韧效果大于它们单独作用条件下的效果之和。在研究的组成范围内，当 3Y-TZP 含量一定时，该协同增韧效应随 SiC 晶须或颗粒的引入量的增加而加强。如图 2.3-85 和图 2.3-86 所示分别为 SiC（w）/锆英石/20%（体积分数，下同）3Y-TZP 和 SiC（p）/锆英石/20%3Y-TZP 两个体系复相陶瓷的室温力学性能与补强剂引入量之间的关系。在引入 20%3Y-TZP 和 30%SiC（w）的情况下，复相陶瓷的抗弯强度和断裂韧度可达 580 MPa 和 7.0 $MPa\cdot m^{1/2}$；但在温度超过 1 000℃后强度急剧下降到 400 MPa 左右。在引入 20% 3Y-TZP 和 30% SiC（p）的情况下，复相陶瓷的室温抗弯强度和断裂韧度可达 480 MPa 和 5.6 $MPa\cdot m^{1/2}$；800℃时达 610 MPa 和 6.8 $MPa\cdot m^{1/2}$；在 1 200℃时，该复相陶瓷的抗弯强度仍保持室温强度的 80%，表现出很好的高湿力学性能。

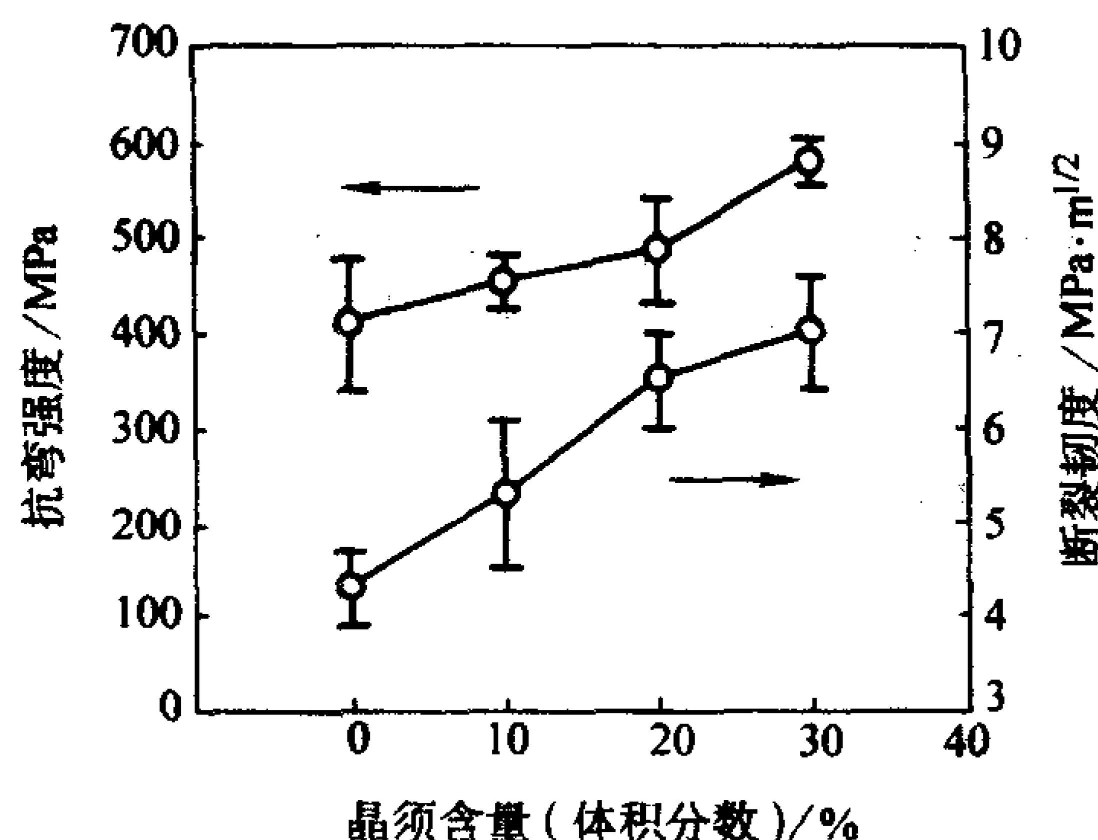


图 2.3-85 SiC（w）/锆英石/20%（体积分数）3Y-TZP 复相陶瓷的力学性能与晶须含量的关系

4.5 锆英石陶瓷的应用

锆英石是生产氧化锆、金属锆和铪的主要工业矿物。锆英石作为精密铸造的优良型砂具有长久的应用历史，用于制成壳芯、模衬和需要限制熔融金属流动的体系中。由于锆英石耐火度高，线膨胀系数和热导率低，抗热震性能优异，耐腐蚀，抗渣性好，荷重软化点高，因此将其用作温度骤变特殊场合的高级耐火材料，在国内外受到广泛重视。目前锆英石已被广泛用于连铸、真空冶炼及玻璃行业，如锆英石砖与锆莫来石砖、连铸用锆质定径水口、玻璃窑用锆刚玉等。日本锆英石原料的 65%~75%用于冶金浇铸系统的薄弱环节和关键部位。在我国大多用于制造 ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2 系统熔铸耐火材料。近年来人们开始研究它在高温结构陶瓷方面的应用，特别是在某些温度骤变场合。

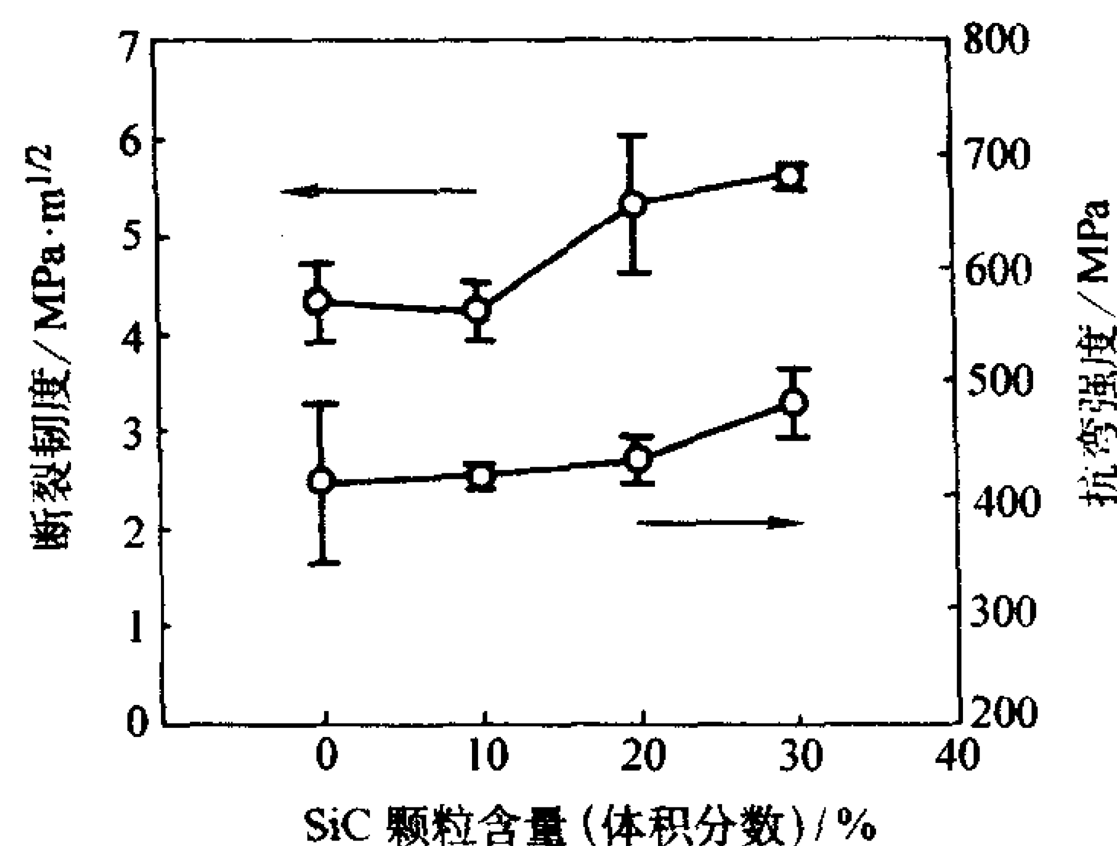


图 2.3-86 SiC（p）/锆英石/20%（体积分数）3Y-TZP 复相陶瓷的力学性能与颗粒含量的关系

由于锆英石微粉耐高温、耐磨损、遮盖力强，还被大量应用于传统陶瓷工业，在日用陶瓷中引入锆英石可以降低釉料的热膨胀性，提高其热稳定性，对于提高釉的白度也有良好的效果。锆英石还被大量用作釉的乳浊剂，是非常稳定的着色剂。其基本原理是在 ZrO_2-SiO_2 系统进行固相反应生成锆英石的同时，以过渡金属离子和稀土化合物为着色原料，将着色离子固溶于锆英石晶格。由于锆英石晶体良好的耐高温性能和化学稳定性，使 ZrO_2-SiO_2 系色料发色稳定，适用范围宽，被大量广泛地采用。

5 钛酸铝陶瓷

钛酸铝（aluminum titanate）陶瓷是一种具有高熔点、低线胀系数的复杂氧化物陶瓷材料，同时具有低的热导率、优良的抗热震性能和良好的抗侵蚀性能，是低膨胀陶瓷中抗热震性能最优良的一类陶瓷材料，其耐高温性能亦十分出色，可在 1 400℃长期工作，在温度剧烈变化和强烈腐蚀的特殊场合具有十分良好的应用前景。但是钛酸铝陶瓷具有两个致命的弱点：一是本身具有各向异性的线膨胀系数造成了材料内部出现大量的微裂纹，使钛酸铝陶瓷的强度显著降低；二是钛酸铝在 800~1 300℃的温度范围内容易分解为氧化铝和氧化钛，造成材料的线膨胀系数显著提高，从而丧失优良的抗热震性能，因此钛酸铝陶瓷的应用开发和工业化生产具有相当的难度。对于钛酸铝陶瓷的研究，国外起始于 20 世纪 50 年代，目前美国、日本和德国等少数国家掌握了钛酸铝陶瓷产品的生产技术，并有产品供应。而国内在这方面的研究始于 20 世纪 80 年代，但是主要局限于钛酸铝陶瓷的基础和应用基础研究，并开始生产小批量产品，但在产品开发的水平和质量上与国际水平有一定差距。

5.1 钛酸铝陶瓷的组成和结构

钛酸铝的化学组成为 Al_2TiO_5，由 Al_2O_3 和 TiO_2 在高温下经固相反应得到。如图 2.3-87 所示的 Al_2O_3-TiO_2 系统相图表明，Al_2TiO_5 是 Al_2O_3 和 TiO_2 二元系统中惟一的化合物，

属于一致熔融化合物。其中 Al_2O_3 和 TiO_2 分别占56%（质量分数）和44%（质量分数）。钛酸铝以两种稳定的形式存在，α型在高温1 820～1 860℃范围内稳定存在，β型在15～750℃和1 300～1 820℃范围内稳定存在，而在750～1 300℃范围内不稳定，容易发生分解形成金红石和刚玉。

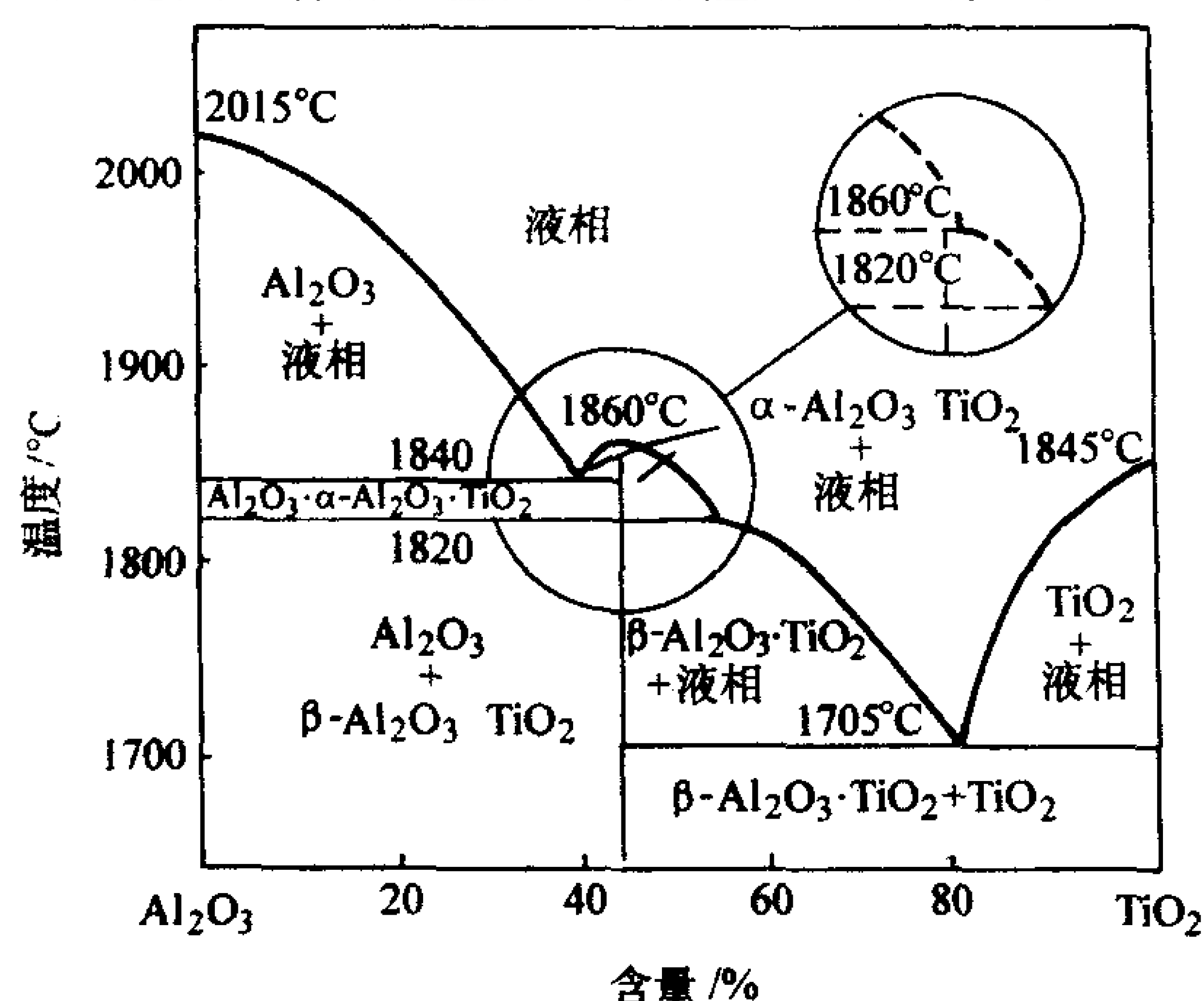


图2.3-87 Al_2O_3-TiO_2 系统相图

日本学者在1944年通过XRD研究指出，钛酸铝是具有假板钛矿型结构（A_2BO_5，其中A为三价离子，B为四价离子）的化合物，属于斜方晶系；空间群为CmCm，$Z=4$。其晶体结构如图2.3-88所示，Al^{3+}、Ti^{4+} 与 O^{2-} 通过形成配位八面体组成钛酸铝晶体的结构单元［AlO_6］和［TiO_6］。在 a、b 轴向的平面内两个八面体以共棱方式相互连接，在 c 轴向三个八面体以共顶方式连接，通过这两种方式将结构单元在空间相互交叉连接，形成网状结构。

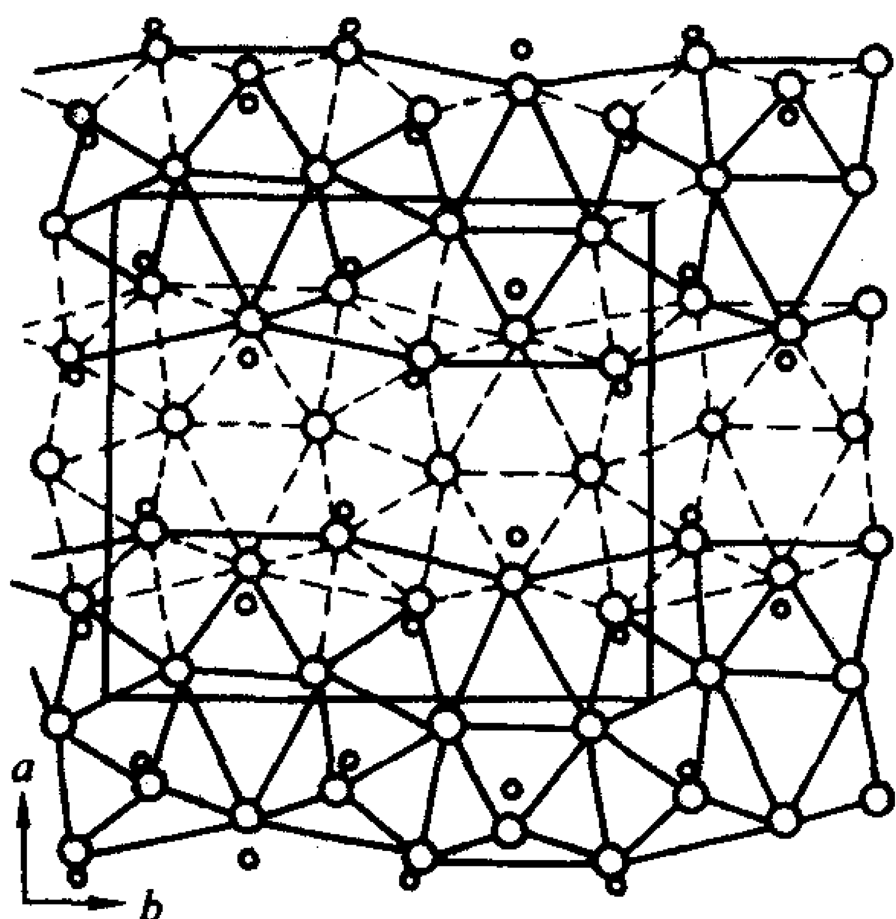


图2.3-88 钛酸铝的晶体结构示意图

根据结晶化学理论，对于在钛酸铝中的铝氧八面体，由于 Al^{3+} 的半径仅为0.050 nm，Al^{3+}/O^{2-} 的离子半径比值仅为0.38，远远低于铝氧八面体稳定存在的要求值，故［AlO_6］具有较大的畸变。Al^{3+} 受 O^{2-} 的束缚较弱，具有较大的运动空间，在较高温度下，Al^{3+} 获得足够的能量后就有可能摆脱 O^{2-} 的束缚，使钛酸铝晶体结构遭到破坏，进而分解为刚玉和金红石。

5.2 钛酸铝陶瓷的基本性质

表2.3-31给出了钛酸铝陶瓷的基本物理化学性质。钛酸铝陶瓷的低膨胀特性是其备受关注的原因。根据表中的线膨胀系数数据计算，钛酸铝单晶的平均线膨胀系数为 $(\alpha_a+\alpha_b+\alpha_c)/3=9.5\times10^{-6}$/℃，但是多晶钛酸铝陶瓷的表观线膨胀系数通常远远小于该值，仅为0～1.5×10^{-6}/℃。其原因第一是，钛酸铝本身的晶体结构松弛，当温度升高时，有关原子可以向结构空旷处震动，被结构内部的空隙容纳表现出较低的线膨胀系数；第二是由于材料本身严重的各向异性，使得烧结体在冷却过程中产生大量的微裂纹，当温度升高时，a、b 轴方向上的热膨胀大多被很多微裂纹所吸收，因此在宏观上表现出很低的线膨胀系数。如图2.3-89所示为钛酸铝陶瓷与其他主要的无机非金属材料在不同温度下的线膨胀系数的比较。与此同时，受到钛酸铝陶瓷微裂纹的影响，其室温下的强度和模量均较低，但随着温度的逐步升高，钛酸铝陶瓷的应力逐渐减弱，微裂纹发生闭合，使得钛酸铝的强度和模量明显提高，如图2.3-90所示。与此同时，钛酸铝陶瓷优异的低膨胀性能赋予其优越的抗热震性能。

表2.3-31 钛酸铝陶瓷的基本物理化学性质

性质	单位	数值
晶胞参数	10^{-1} nm	$a=3.591$；$b=9.429$；$c=9.639$
晶体密度	g/cm³	3.702
气孔率	%	4.6～21.0
抗弯强度	MPa	10～17（室温）；12～35（1 200℃）
弹性模量	GPa	45～59
热导率	W/（m·K）	0.9～1.2
线膨胀系数	℃	$\alpha_a=11.8\times10^{-6}$（室温～1 000℃） $\alpha_b=19.4\times10^{-6}$（室温～1 000℃） $\alpha_c=-2.6\times10^{-6}$（室温～1 000℃）
熔点	℃	1 860±10
最高使用温度	℃	1 650

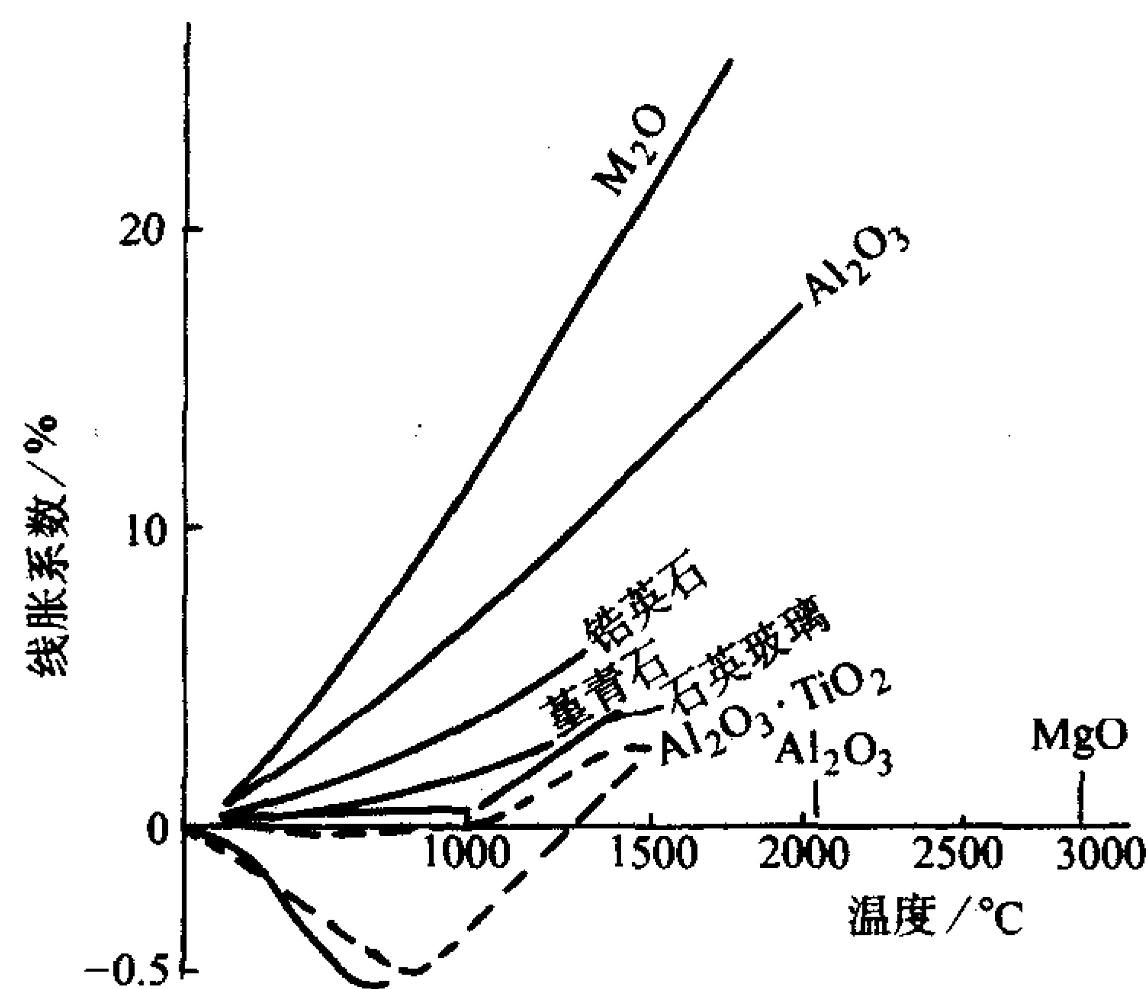
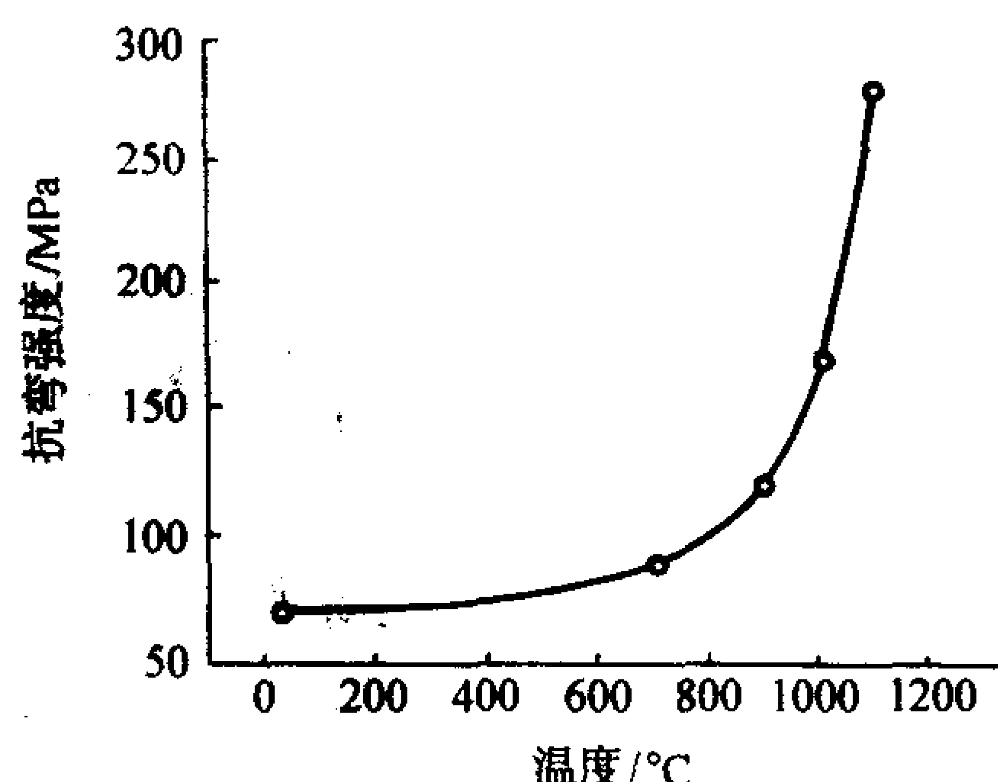


图2.3-89 钛酸铝陶瓷与其他主要的无机非金属材料在不同温度下线胀系数的比较

5.3 钛酸铝的合成

钛酸铝粉体的合成方法归纳起来有三大类，即固相法、化学气相法和液相法。

钛酸铝的固相合成：由等物质的量的 Al_2O_3 和 TiO_2 在高温下反应生成β型钛酸铝。根据热力学计算，合成温度必须高于1 280℃才能满足合成反应的 $\Delta G_T<0$，确保反应顺利进行。由于反应物的颗粒尺寸、反应活性和混合均匀性等因素，合成温度均在1 300℃以上。对反应过程进行研究表明，α-Al_2O_3 和 TiO_2 在1 250℃开始反应时首先生成一种中间相，伴随着煅烧温度的升高，在1 400℃时，该中间相转变为β-Al_2TiO_5，随后发生晶粒长大现象，整个合成反应伴随有11%



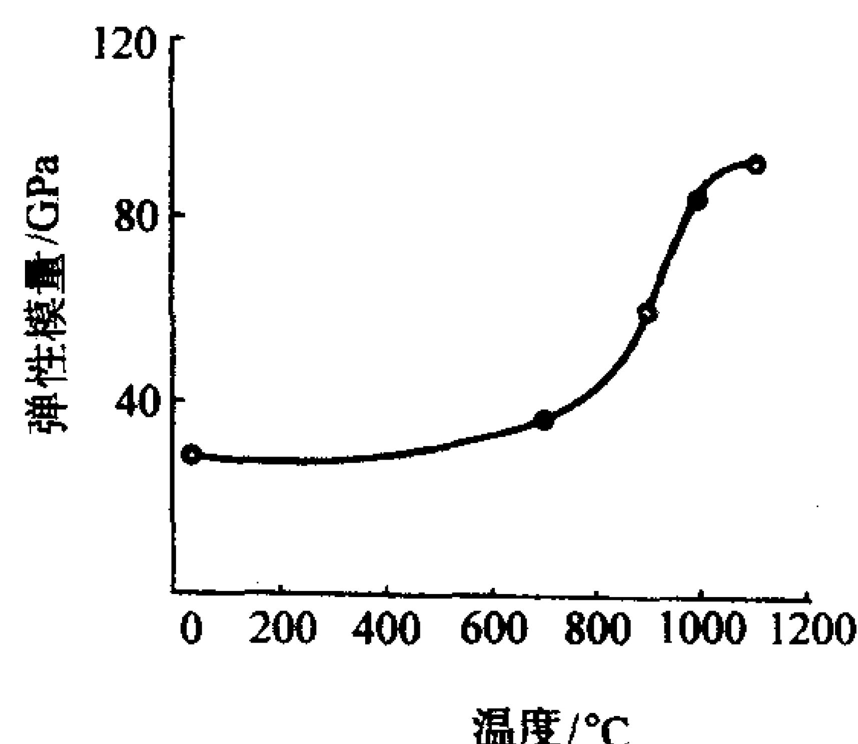
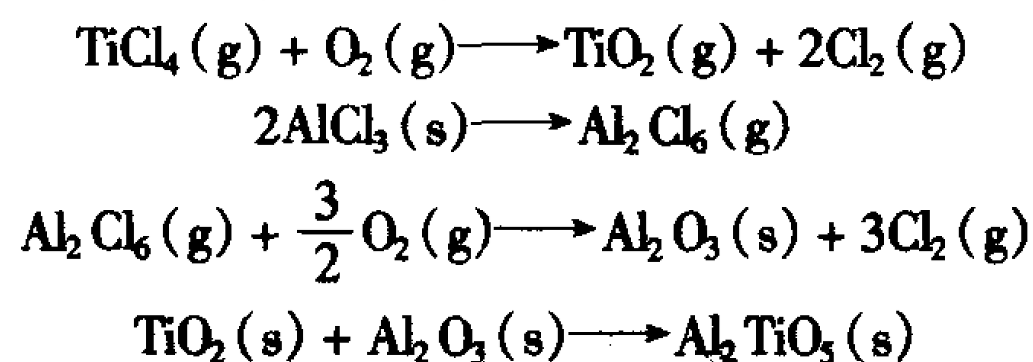


图 2.3-90　钛酸铝陶瓷的抗弯强度和弹性模量与温度之间的关系

的摩尔体积增加。一般采用氧化铝粉和化学纯的钛白粉经适当的球磨混合后在刚玉坩埚内煅烧。该方法操作简便，成本低，但是很难得到高纯、超细的钛酸铝粉体。

液相法一般采用金属醇盐或无机金属盐类作为起始原料，通过 sol-gel 过程来完成钛酸铝相的合成。如可将 Al $(OC_3H_7)_3$ 和 Ti $(OC_2H_5)_4$ 在适当的 pH 值条件下水解后混合得到凝胶，经过 1 200℃的热处理可得到平均晶粒尺寸为 0.54 μm 的钛酸铝粉体。V.M.Themanam 利用 AlOOH 与钛酸丁酯和乙酸-正丁醇溶剂混合，在控制 pH = 3 的条件下可获得透明的凝胶，经 900℃热处理后即可得到平均粒径为 1 μm 的粉体。此外还有液相包裹法的报道，如采用 $TiCl_4$ 的水解产物来包裹 Al_2O_3 微粒后合成钛酸铝粉体。

气相法是在气溶胶反应器中，利用 $TiCl_4$ 和 $AlCl_3$ 高温氧化后合成超细钛酸铝粉体，通过控制起始 $TiCl_4$ 和 $AlCl_3$ 的摩尔比来调控最终钛酸铝粉体的特性。其反应历程为：



$$TiCl_4(g) + O_2(g) \longrightarrow TiO_2(g) + 2Cl_2(g)$$

$$2AlCl_3(s) \longrightarrow Al_2Cl_6(g)$$

$$Al_2Cl_6(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 3Cl_2(g)$$

$$TiO_2(s) + Al_2O_3(s) \longrightarrow Al_2TiO_5(s)$$

气相法虽然可以得到高纯、超细的粉体，但设备复杂且成本很高，一般较少采用。

5.4　钛酸铝陶瓷的烧结和性能优化

由于钛酸铝陶瓷在特定温区的热分解行为，使得钛酸铝陶瓷的烧结具有一定的难度。最初人们往往采用反应烧结方法，将氧化铝和二氧化钛直接混合后在高温下进行固相反应，同时烧结成钛酸铝陶瓷，但常常出现因体积膨胀效应（膨胀率约为 10%）产生应力使制品开裂。随后发展出了预合成烧结方法，即先将 Al_2O_3 和 TiO_2 在特定的工艺条件下合成钛酸铝粉体，然后再进行成形烧结。从显微结构来看，反应烧结工艺获得的钛酸铝陶瓷材料内存在大量尺寸在 120 μm 左右的聚集体，其中包含许多细小的钛酸铝晶粒，同时含有包括很多微裂纹在内的缺陷，材料的抗弯强度仅为 10 MPa 左右。而通过预合成烧结法得到的钛酸铝陶瓷则具有均匀的细晶粒，晶粒尺寸约为 5～10 μm，抗弯强度可达 30 MPa。合理优化合成钛酸铝粉体起始原料的物理化学特性，并通过控制煅烧温度和时间等条件来控制钛酸铝粉体的晶粒尺寸，对于提高最终材料的各项性能是十分重要的。一般应选用 α-Al_2O_3 和金红石型 TiO_2，烧结温度在 1 500℃为佳。另外对于各向异性材料来说存在一个临界晶粒尺寸 G_c，当晶粒尺寸大于临界值后在晶界处会出现微裂纹，裂纹尺寸随着晶粒长大而增大，逐步相互贯通，使材料的力学性能和弹性模量下降。Bradt 提出了以下临界晶粒尺寸公式：

$$G_c = \frac{14.4V_f}{E\Delta\alpha_{max}^2\Delta T^2}$$

式中，V_f 为断裂表面能；E 为弹性模量；$\Delta\alpha_{max}$ 为不同方向的线膨胀系数差值；ΔT 为温度差。图 2.3-91 列出了 3 种 A_2BO_5 型材料的 G_c-$1/\Delta\alpha_{max}^2$ 关系图。

图 2.3-91　3 种 A_2BO_5 型材料的 G_c-$1/\Delta\alpha_{max}^2$ 关系图

通常在钛酸铝中引入适量的添加剂来抑制其分解，同时改善其力学性能和抗热震稳定性能。有关添加剂的种类很多，其作用机理可以分成三类：第一类是在烧结过程中与钛酸铝材料形成低共熔相，通过液相烧结机理来促进钛酸铝陶瓷的烧结，如 SiO_2、Li_2O、B_2O_3；第二类是在适当条件下与钛酸铝形成固熔体，通过稳定晶格阻止分解或活化晶格促进固相烧结来实现提高强度的目的，如 MgO、Fe_2O_3、Cr_2O_3；第三类是与钛酸铝形成第二相化合物，通过抑制钛酸铝晶粒的异常长大和对晶粒产生压应力来提高钛酸铝材料的机械强度，如 ZrO_2 等添加相。目前更趋向于将不同类型的添加剂组合起来形成多组分复合添加剂，在保持钛酸铝低线膨胀系数的基础上获得强度高于 40 MPa 的材料，通常在引入 2%（质量分数）MgO 和 4%（质量分数）SiO_2 添加剂的条件下，在 1 500℃下烧结获得综合性能优良的钛酸铝陶瓷。

研制钛酸铝复相陶瓷是提高钛酸铝陶瓷力学性能的另一个重要研究方向。采用的第二相包括莫来石、氧化铝和 SiC 颗粒及具有一定长径比的晶须和纤维。已有报道，在 1 460℃ 下烧成的莫来石－钛酸铝复相陶瓷的抗弯强度可达 60 MPa 以上。采用热压烧结工艺制备的 SiC 颗粒增强钛酸铝－莫来石复相陶瓷，其抗弯强度和断裂韧度分别达到 325 MPa 和 4.94 MPa·m$^{1/2}$。

5.5　钛酸铝陶瓷的应用

由于钛酸铝陶瓷具有较高的熔点、很低的线膨胀系数和热导率、优良的抗热震性能，同时还有抗渣、耐蚀、耐碱和与许多金属（特别是有色金属）熔体和玻璃熔体不润湿的特性，可作为高性能陶瓷材料和高级耐火材料广泛应用于冶金、化工、玻璃、陶瓷、汽车和环保等领域中的耐高温、抗热震和耐腐蚀等环境苛刻场合，如有色金属冶炼用的金属流槽、坩埚，连续测量熔融金属温度的热电偶保护管、过滤

器，熔融金属容器内壁涂料和不定形耐火材料衬里，汽车（特别是沙漠车和军用越野车）的发动机排气管、排气道和排气蜗壳，汽车尾气净化用蜂窝状催化剂载体。

钛酸铝陶瓷升液管是用于低压铸铝机上的关键部件，具有优良的耐腐蚀性、较高的强度、较好的气密性及优异的抗热冲击疲劳性。其使用寿命在两个月以上。作为热电偶保护套管，钛酸铝陶瓷可以反复出入被测高温介质环境而不被腐蚀和发生破裂，从而保证了热电偶具有正常的温度敏感性和较长的使用寿命，如图 2.3-92 所示为钛酸铝陶瓷升液管及热电偶保护管的产品照片。将钛酸铝陶瓷制作成排气管道应用在汽车发动机上，可保持排气的温度，防止热量损失，提高发动机的热效率。我国采用压力注浆成形和无压烧结工艺已经研制出几类具有实用价值的发动机用钛酸铝陶瓷部件。如图 2.3-93 所示为由钛酸铝陶瓷制成的排气管、排气道照片。经与金属复合后加工，钛酸铝排气管完成了 724 h 的台架试验，并组装在沙漠车用无水冷陶瓷发动机上通过了在新疆沙漠地区的实际装车 11 212 公里的道路考核试验，排气管完好无损，取得了满意的效果。表 2.3-32 列出了相关钛酸铝陶瓷的性能。另外，镶有钛酸铝陶瓷内衬的铸铁排气管及涡轮进口涡壳应用于 6105 柴油发动机并装车行驶了 2.5 万公里。这一类钛酸铝陶瓷部件还可推广应用到特种军用车辆发动机中。

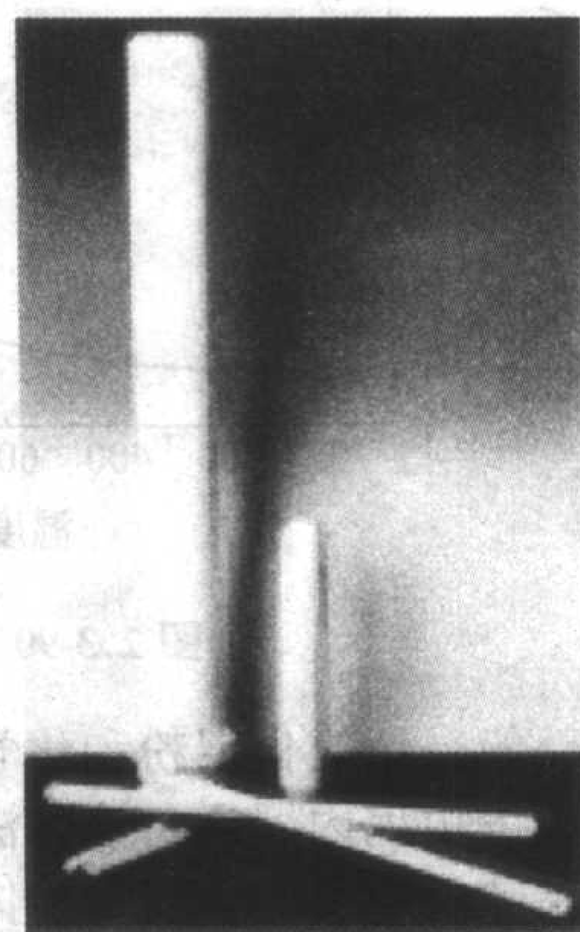
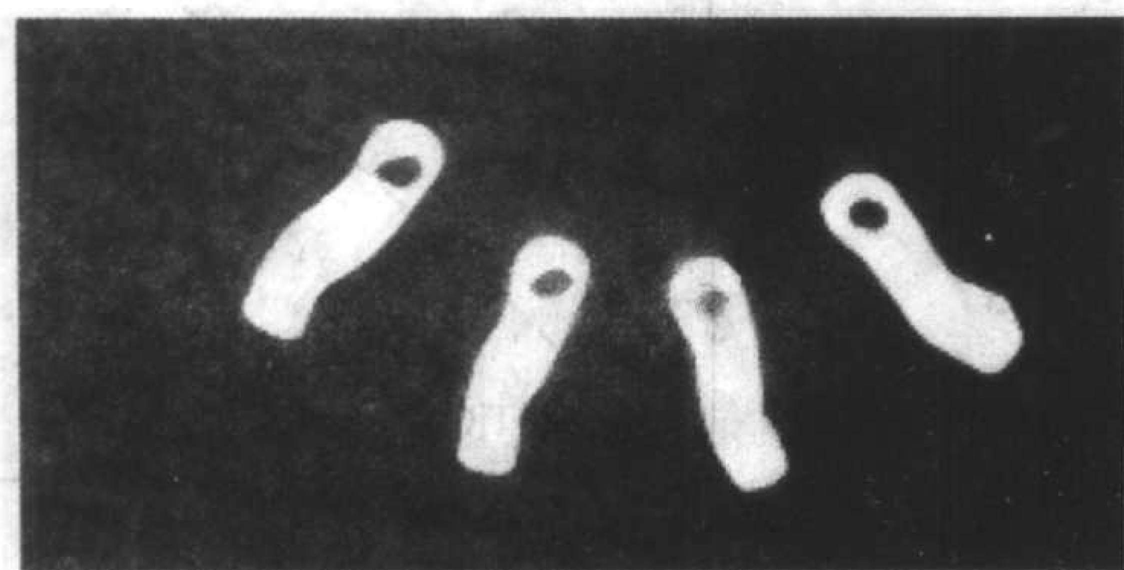


图 2.3-92 钛酸铝陶瓷升液管及钛酸铝热电偶保护管



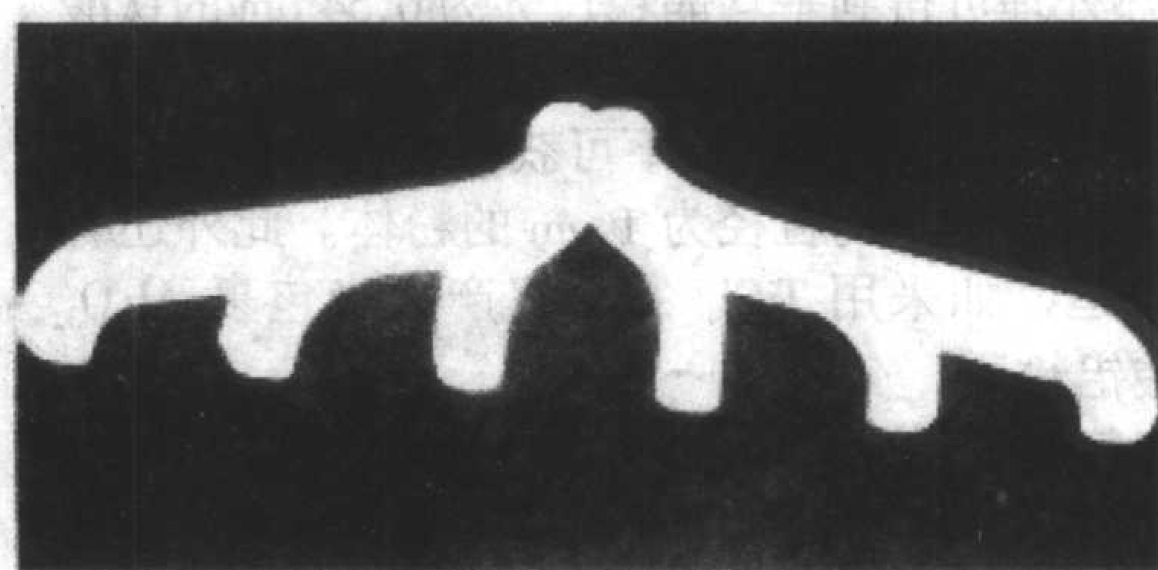


图 2.3-93 钛酸铝陶瓷排气管、排气道

表 2.3-32 钛酸铝排气道材料的有关性能

抗弯强度 /MPa	开口气孔率 /%	体积密度 /g·cm^{-3}	热导率 /W·(m·K)$^{-1}$	线胀系数 /10^{-6}K^{-1}
51.3	3.70	3.32	0.78 (600℃)	1.22

国外已经采用挤压成形工艺制备出了直径 170 mm、长度 180 mm 的钛酸铝蜂窝状催化剂载体，在 300 ~ 800℃范围内其线膨胀系数仅为 (0.1 ~ 0.8) × 10^{-6}/℃，可在 1 000 ~ 1 200℃ 条件下保持 200 h 而不发生分解和线膨胀系数的增加。应该说，随着对材料制备和性能相关研究的深入和工艺技术的不断进步，钛酸铝陶瓷将作为一种特有的抗热震、耐高温陶瓷材料在机械、化工、环保和汽车等重要的应用领域得到越来越广泛的应用。

编写：王士维（中国科学院上海硅酸盐研究所）
荣天君（中国科学院上海硅酸盐研究所）
施　鹰（中国科学院上海硅酸盐研究所）
冯　涛（中国科学院上海硅酸盐研究所）
黄晓巍（中国科学院上海硅酸盐研究所）
黄校先（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第4章　氮化物陶瓷

氮化物陶瓷，一般是以 Me_xN_y（Me 为金属元素）表示的氮化物。氮化物陶瓷在某些方面弥补了氧化物陶瓷的弱点，因而成为人们重视的特种陶瓷材料。氮化物种类很多，但都不是天然矿物，而是人工合成化合物。

氮化物的一般特征是：晶体结构大部分为立方晶系和六方晶系，密度约为 2.5～16 g/cm^3，范围较宽。大多数氮化物的熔点都比较高，特别是周期表中 ⅢB、ⅣB、VB 和 ⅥB 过渡元素的氮化物，见表 2.4-1。但氮化硅（Si_3N_4）、氮化铝（AlN）、氮化硼（BN）等在高温下不出现熔融状态，而会发生直接升华分解现象。氮化物陶瓷一般都有非常高的硬度，即使对于硬度很低的六方氮化硼，当其晶体结构转变为立方结构后，则成为仅次于金刚石的超硬材料。氮化物的导电性能差别很大，一部分过渡金属氮化物属于间隙相，其晶体结构与原来金属元素的结构是相同的，氮则填隙于金属原子间隙中，因此过渡金属（如 Ti）对应的氮化物（如氮化钛 TiN）具有金属的导电特性，而 B、Si、Al 元素的氮化物 BN、Si_3N_4、AlN 则由于生成共价键晶体结构而成为绝缘体。另外，多数氮化物蒸气压达到 10^{-6} Pa，对应的温度都在 2 000℃左右，表明氮化物易蒸发，这限制了它在真空条件下的使用；而在非氧化气氛中，氮化物耐热性很好。

氮化物尽管品种很多，但有可能作为结构材料应用的氮化物很有限，主要有 Si_3N_4 和赛隆（sialon）、AlN、BN 和 TiN 等。作为结构材料的氮化物陶瓷，按用途分类，可分别用作高强度机械部件、耐热部件、耐腐蚀及耐磨损部件，而通常以离子键结合或范德华力结合的陶瓷材料，则并不一定能满足以上要求，因而共价键结合的高强度氮化物陶瓷材料作为工程材料的应用十分引人注目。

表 2.4-1　典型氮化物的性质

材料	熔点 /℃	密度 /$g\cdot cm^{-3}$	电阻率 /$\Omega\cdot cm$	热导率 /$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	莫氏硬度
Si_3N_4	1 900（升华分解）	3.184（α） 3.187（β）	10^{11}	1.67～2.09	2.5	9
AlN	2 450（升华分解）	3.26	2.00×10^{9}	20.10～30.14	4.03～6.09	7～8
BN	3 000（升华分解）	2.27	10^{11}	15.07～28.89	0.59～10.51	2
TiN	2 950	5.43	2.17×10^{-7}	29.30	9.3	8～9
ZrN	2 980	7.32	1.36×10^{-7}	13.82	6～7	8～9
HfN	3 310	14.0	—	21.65	—	8～9
TaN	3 100	14.1	1.35×10^{-6}	—	—	8
ScN	2 650	4.21	—	—	—	—
UN	2 650	13.52	—	—	—	—
ThN	2 630	11.5	—	—	—	—
Th_3N_4	2 360	—	—	—	—	—
NbN	2 050（分解）	7.3	2.00×10^{-6}	3.77	—	8
VN	2 030	6.04	8.59×10^{-7}	11.30	—	9
CrN	1 500（分解）	6.1	—	8.79	—	—
Be_3N_4	2 200	—	—	—	—	—

1　氮化硅（Si_3N_4）的结晶化学

自 20 世纪 60 年代开始，氮化硅陶瓷作为最优异的非氧化物陶瓷材料之一，被期望能用于燃气轮机上，而逐渐蓬勃地发展了四十多年，成为一个以氮化硅为基的氮陶瓷领域。伴随着氮陶瓷材料的研制和发展，氮化硅陶瓷系统的结晶化学和物理化学，也在这期间开展大力研究，如氮化硅及其固溶体结构的揭示和测定，大量含氮硅酸盐新物相的合成及其与传统硅酸盐物相对应的关系，高温反应进程，高温物相平衡，相图等，并形成一个颇为完整的含氮硅酸盐领域。这些研究不仅有重要的学术意义，对材料的组成设计和工艺最佳化等，也有实用参考价值。本章着重对氮化硅的结晶化学和氮化硅陶瓷系统的高温物理化学在这四十多年中的研究成果进行介绍。

1.1　氮化硅结构

（1）β-Si_3N_4 结构

对于 β-Si_3N_4 的空间群有两种报道，一种认为是带有垂直 *c* 轴镜面对称的 $P6_3/m$，它是基于粉末衍射的结果；另一种认为是不带镜面对称的 $P6_3$，主要反映了单晶测定的结果。β-Si_3N_4 单位晶胞含有两个分子［Si_6N_8］，其六方晶格常数 a = 0.760 8 nm，c = 0.291 0 nm。其结构属于硅铍石（$BeSiO_4$）型，可看作是其中的铍原子和氧原子分别被硅和氮所取代而成。每个硅位于稍许不规则的氮四面体中心。硅氮四面体［SiN_4］之间通过顶点连接。处于顶点上的氮原子，为三个［SiN_4］四面体所共用。即硅的配位数为 4，氮的配位数为 3。整个结构连接成为硅氮四面体网络［SiN_4］$_\infty$ 结构。结构中 Si-N 原子间距平均为 0.173 2 nm。理想的 β-Si_3N_4 结构，可看作是 Si-N 层以 ABAB……方式堆垛而成（见图 2.4-1c），并沿着六方 *c* 轴方向形成长的连续通道（见图 2.4-1d）。人们曾试图让金属离子进入通道，希望以快离子迁移而导电，但不成功。

（2）α-Si_3N_4 结构

α-Si_3N_4 具有 P31c 空间群，其六方晶胞常数为 a = 0.774 8～0.776 5 nm，c = 0.561 7～0.562 2 nm。每单位晶胞由四个分子［$Si_{12}N_{16}$］组成。结构中 Si-N 层沿［0001］方向

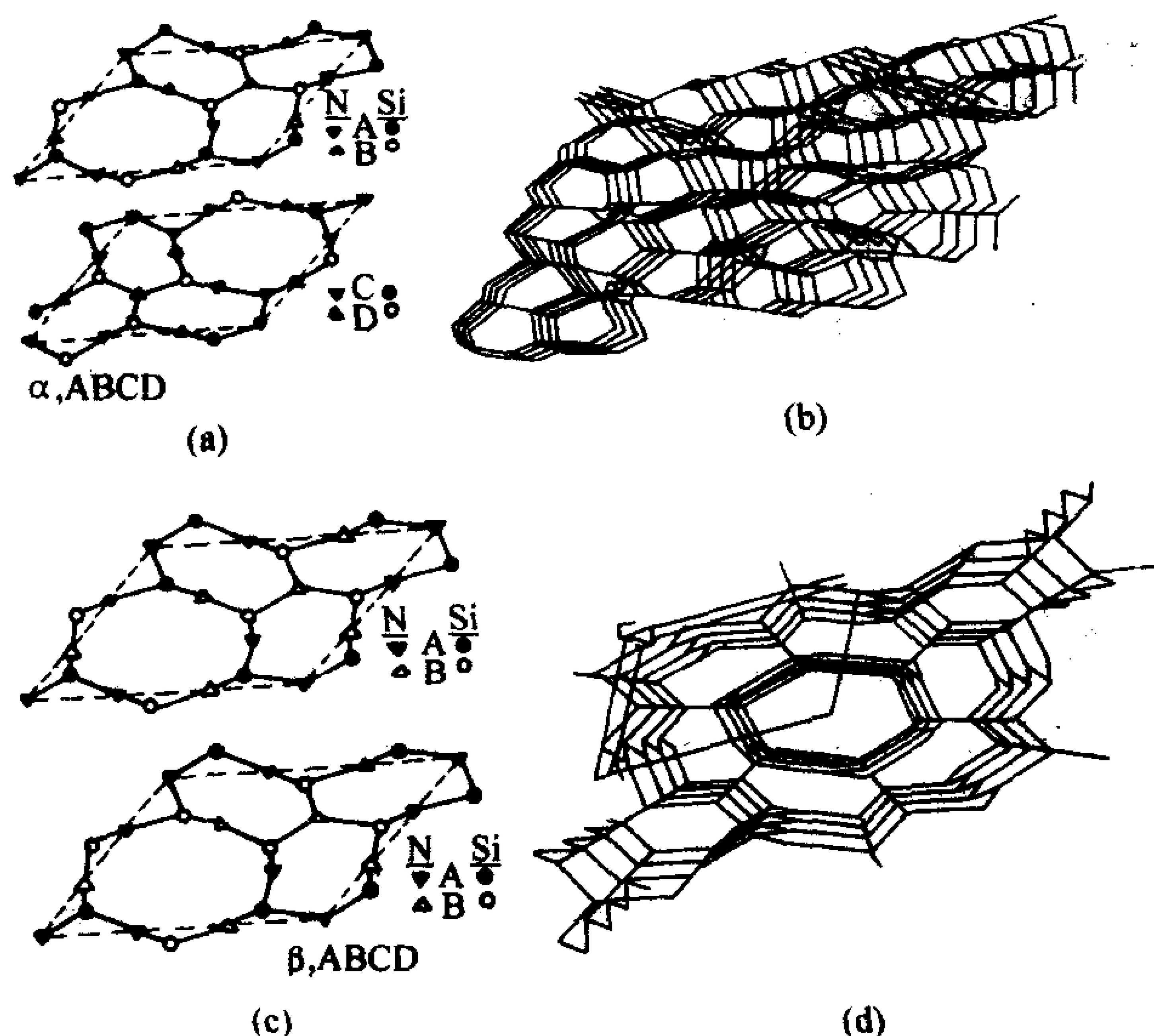


图 2.4-1 Si_3N_4 结构中的 AB Si-N 层和 CD Si-N 层

β—以 ABAB……方式堆垛；α—以 ABCD……方式堆垛

以 ABCDABCD……方式堆垛（见图 2.4-1a）。CD 层和 AB 层十分相似，差别在于绕 c 轴旋转 180°。经转动后，原来在 β-Si_3N_4 结构中 ABAB 堆垛形成的连续通道，在 α-Si_3N_4 结构中成为被封闭的两个大空洞。这两个空位分别位于晶胞中沿 c 轴的 2/3、1/3、3/8 和 1/3、2/3、7/8 位置上。它们足以容纳其他的大尺寸金属离子（见图 2.4-1b）。

与纯的 β-Si_3N_4 相比，α-Si_3N_4 曾被考虑作为具有 $Si_{11.4}N_{15}O_{0.3}$ ~ $Si_{11.5}N_{15}O_{0.5}$ 组成范围的硅－氧氮化合物，其相应的所含氧的质量分数为 0.90% ~ 1.48%，这引起人们对 α-Si_3N_4 的结构进行了进一步细化研究和对其含氧量进行了仔细测定。结果发现，含氧量要低得多，即使没有少量氧作稳定剂，α-Si_3N_4 也能存在，尤其是单晶。K.H.Jack 从由不同方法制得的 26 个 α-Si_3N_4 试样中观察到它们的晶胞常数有一个相当宽的变化范围，即 a = 0.774 91 ~ 0.775 72 nm，c = 0.561 64 ~ 0.562 13 nm，但是 c/a 比例却十分接近。这说明 α-Si_3N_4 的组分有变化，尤其是含氧量。可见氧的确能稳定 α-Si_3N_4 的结构，但不是一个必要条件。

此外，实验确认，氮化硅在高温时，要产生相变，即由 α-Si_3N_4 转变为 β-Si_3N_4，此转变是不可逆的；而 β-Si_3N_4 在所有温度下是更为稳定的晶相。关于氮化硅的相变将在后面讨论。

（3）C-Si_3N_4 结构

1999 年德国和美国科学家共同报道了氮化硅的第三种晶型，C-Si_3N_4。它是在压力高于 15 GPa 和温度超过 2 000 K 下合成的，具有立方尖晶石结构的氮化硅。对这一高压相 Si_3N_4 的兴趣来自于 β-C_3N_4，它具有六方 β-Si_3N_4 结构，并可能具有可与金刚石相比拟的硬度。利用在金刚石元件上通过激光加热也可合成 C-Si_3N_4。

C-Si_3N_4 在常压空气中直至 700 K，均处于亚稳定状态。在高温和压力为 15 ~ 30 MPa 以上时，是稳定的。在高压条件下，β-Si_3N_4 可直接转变为 C-Si_3N_4。原来在 β-Si_3N_4 中沿 c 轴存在的一条连续通道，高压后被扭曲了。故转变为 C-Si_3N_4 后，Si—N 键长增长了，而 Si—Si 和 N—N 距离则缩短了。在 β-Si_3N_4 中，四面体的 Si—N 键的键长为 0.173 2 nm；转变为 C-Si_3N_4 后，其四面体的 Si—N 键长为 0.183 0 nm，八面体的 Si—N 键长为 0.188 5 nm，即 Si—N 键长增长了 6% ~ 9%。而由于转变后 Si—Si 和 N—N 距离均缩短，最短的 Si—Si 距离只有 0.277 nm，故晶胞体积缩小了 17%。

表 2.4-2 列出了计算的尖晶石型 C-Si_3N_4 的物理数据。C-Si_3N_4 结构为面心立方，可能的空间群为 Fd3m 或 Fd3。晶胞常数 a = 0.783 7 nm。每单位晶胞含有 8 个分子［$Si_{24}N_{32}$］。密度为 3.873 g/cm³，较 α-Si_3N_4 或 β-Si_3N_4 的密度高出 21%。在这尖晶石结构中，Si 位于 N 的四配位和六配位的位置，比例为 1∶2。因而立方氮化硅的分子式表示为 Si［Si_2N_4］，比 Si_3N_4 似乎更为妥当。Si 和 N 形成八面体配位的这种情况，在纯二元化合物中是首次发现。

表 2.4-2 计算的尖晶石型 C-Si_3N_4 的物理性能

符号	数值	符号说明
a/nm	0.783 67	晶格常数
x	0.384 3	氮原子位置的内部参数
ρ/g·cm^{-3}	3.873	密度
E_g/eV	3.45	直接带隙(β-Si_3N_4 为 5.25 eV)
V_B 宽度/eV	10.25，5.32	价带宽度
m^*/m（价带顶）	大	平均有效质量
m^*/m（导带底）	0.51	平均有效质量
Q^*（电子）		电子有效质量
Si（四面体）	2.63	（Mulliken 有效电荷）
Si（八面体）	2.54	
N	6.05	
键等级 ρ_{ij}		
Si—N	0.362（0.183 0 nm）	
Si—N	0.242（0.188 5 nm）	
ε_0	4.70	
B（GPa）	280	
B′	3.48	

从计算的 Mulliken 有效电荷 Q^*（见表 2.4-2）表明，较之 β-Si_3N_4（Q^* 为 2.50），高压立方晶体的 C-Si_3N_4 更具有共价性。计算的容积模量为 300 GPa，比 α-Si_3N_4（229 GPa）和 β-Si_3N_4（250 GPa）高出 20% ~ 30%；计算的切变模量为 340 GPa，也比 β-Si_3N_4（150 GPa）高得多。C-Si_3N_4 的容积模量和切变模量，可与高压 SiO_2（stishovite）相比拟。迄今为止，高压 SiO_2 比任何已知的氧化物具有更高的容积模量、切变模量及硬度，故预测 C-Si_3N_4 的硬度也接近于高压 SiO_2 的硬度，H_v = 33 GPa，成为继金刚石、立方氮化硼后的第三个高硬的非氧化物材料。

C－Si_3N_4 带隙的计算值为 3.45 eV，表明它可归类为宽带半导体，而非大间隙的绝缘体。而其相对低的电子有效质量（Q^*），表明它作为半导体应用的潜在可能性。计算的 C-Si_3N_4 的介电常数，主要吸收峰位于 10 eV 和 6.5 eV，其静态介电常数 ε_0 为 4.70，比 β-Si_3N_4 的大。这意味着具有更大的折射率。尖晶石型的这种高的光学密度，可能在某些光学元件中有特殊的用途。

1.2 含氮金属硅铝酸盐化合物

近四十年来，随着氮化硅陶瓷的发展，人们对氮化硅－金属氧化物系统的高温反应、物理化学和结晶化学进行了大量的研究，从而发展成为一个含氮金属硅酸盐体系；合成出一系列由氮化硅衍生出来的含氮金属硅酸盐和硅铝酸盐化合物以及固溶体。它们与传统的硅酸盐有着密切的关系，许多化合物都可从传统的硅酸盐和矿物中找到其对应的同型物。

Si 的外电子壳层为 $3s^1 3p^3 3d^0$，通常可与阴离子构成 4δ 键，即形成四面体。除非阴离子的负电性高，如 F^- 和 O^{2-}，

d 壳层才可能起作用。而由 $3d^2$ 构成某些 π 键，形成八面体，如 [SiF_6] 和 [SiO_6]；对于负电性低的非金属，如 N、Cl、S，则只能形成四面体。如纯金属-硅氮化物、$LiSi_2N_3$、$LaSi_3N_5$、$MSiN_2$（M = Be、Mg、Ca）等，都以 [SiN_4] 四面体为其基本结构单元。不过，在超高压、高温下形成的 c-Si_3N_4 立方尖晶石结构中，含有 [SiN_6] 八面体结构单元，则是特例。

表 2.4-3 列出了具有 [MX_4] 四面体结构的某些化合物的结晶化学数据。同其他化合物相比，Si_3N_4 的 Si—N 键的离子性仅为 0.3，是仅次于 SiC 的强共价性化合物。它的自扩散系数很小，在 1 400℃时，Si_3N_4 中 N 原子的自扩散系数只有约 10^{-19} 数量级。故纯 Si_3N_4 很难烧结致密化。

同 SiO_2 具有 [SiO_4] 硅氧四面体结构单元一样，Si_3N_4 和 Si_2N_2O 也都分别具有 [SiN_4] 和 [$SiON_3$] 四面体结构单元，故可把其看成酸性基团，而能与许多碱性金属氧化物在高温时生成一系列含氮金属硅酸盐；若有氧化铝参与，可生成一系列含氮金属硅铝酸盐，也称金属 - 铝 - 硅氧氮化合物。这提供了利用金属氧化物作助烧结剂，使 Si_3N_4 烧结致密化的可能性。

表 2.4-3　一些具有 [MX_4] 四面体结构化合物的结晶化学数据

项目	SiO_2	Si_2N_2O	Si_3N_4	SiC	AlN	BeO	Al_2O_3
结构①	H	O	H	H(α), C(β)	H, C	H	H
结构元素	[SiO_4]	[SiN_3O]	[SiN_4]	[SiC_4]	[AlN_4]	[BeO_4]	{AlO_6}②
配位数	4:2	4:3:2	4:3	4:4	4:4	4:4	6:2
键长 /nm	0.162	0.172 (Si—N)	0.174	0.189	0.187	0.165	0.190{6} (0.175{4})
键离子性	0.5	0.3 (Si—N) 0.5 (Si—O)	0.3	0.2	0.4	0.5	0.6

① H—六方；O—菱方；C—立方。

② 在 Al_2O_3 中为 [AlO_6] 八面体；在 sialon 中为 [$(Al,Si)O_4$] 四面体。

表 2.4-4 和表 2.4-5 列出了一系列含氮金属硅铝酸盐化合物。同所有硅酸盐均以 [SiO_4] 结构单元来分类一样，含氮硅酸盐也可以形成相应的四种四面体结构单元：[SiO_3N]、[SiO_2N_2]、[$SiON_3$] 和 [SiN_4]。它们可看作由 N 不同程度地取代 O 衍生而来。它们都有其对应的含氮硅酸盐化合物存在。例如，在含氮稀土硅酸盐中，$LnEuSiO_3N$（β-K_2SO_4 结构）含有 [SiO_3N] 四面体，为一个 N 的取代。稀土黄长石（M 相）$R_2Si_3O_3N_4$（R 为稀土），可看作由长石 $Ca_2MgSi_2O_7$ 取代而来，其中 [Si_2O_7] 基团被 N 取代后成为 [$Si_2O_3N_4$]，其内部连接为：$ON_2Si—O—SiN_2O$，即由 O 桥连 2 个 [SiO_2N_2] 四面体的链，为稀土黄长石的基本结构单元。又如，硅灰石（K 相）$RSiN_2O$ 对应于 $CaSiO_3$，磷灰石（H 相）$R_5(SiO_4)_3N$ 对应于 $Ca_5(PO_4)_3F$。钻石（J 相）$R_4Si_2O_7N_2$ 有两个结构模式：$La_4Si_2O_7N_2$（R 包括从 La 到 Sm）和 $Lu_4Si_2O_7N_2$（R 包括从 Gd 到 Lu 和 Y），它们均为单斜相，晶格常数都随稀土离子半径而变化，但两个模式之间的晶格常数不连续。它们与 $R_4Al_2O_9$ 或 $Ca_4Si_2O_7F_2$ 同结构，并可同单斜相 $R_4Al_2O_9$（YAM）生成固溶体等。以这种同传统硅酸盐化合物的对应关系作为借鉴，可为研究和理解含氮金属硅酸盐的生成提供方便。

氮化硅 - 金属氧化物系统除了生成大量含氮金属硅酸盐化合物之外，也形成了丰富多彩的含氮金属硅酸盐固溶体。

表 2.4-4　含氮金属硅铝酸盐化合物

分子式	组成式	结构
LiSiON	$Li_2O \cdot Si_2N_2O$	六方纤维锌矿型
$LiAlSiON_2$	$Li_2O \cdot 2AlN \cdot Si_2N_2O$	正交
$LiAlSiO_{4-x}N_x$	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$（$x$N 取代 xO）	β-锂霞石（石英型）
$LiSi_2N_3$	$Li_3N \cdot 2Si_3N_4$	正交
$Li_{14}Si_9O_7N_{12}$	$7Li_2O \cdot 3Si_3N_4$	未知
$MgAl_2Si_4O_6N_4$	$MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 2Si_2N_2O$	正交（N 相）
$MgAlSiN_3$	$Mg_3N_2 \cdot 3AlN \cdot Si_3N_4$	正交
$MnAlSiN_3$	$Mn_3N_2 \cdot 3AlN \cdot Si_3N_4$	正交
$CaAlSiN_3$	$Ca_3N_2 \cdot 3AlN \cdot Si_3N_4$	正交（E 相）
$Ca_3Si_2O_4N_2$	$3CaO \cdot Si_2N_2O$	立方（Z 相）
$CaSi_2O_2N_2$	$CaO \cdot Si_2N_2O$	未知
$Ca_2Si_3O_2N_4$	$2CaO \cdot Si_3N_4$	未知
$Ca_2AlSi_3O_2N_5$	$2CaO \cdot AlN \cdot Si_3N_4$	介稳
$CaO \cdot 1.33Al_2O_3 \cdot 0.67Si_2N_2O$	$Ca_3Al_8Si_4O_{17}N$	未知（S 相）
$Ca_3Al_2(Si_3O_6N_4)$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Si_3N_4$	立方石榴石型
$Sr_2Al_xSi_{12-x}O_{2+x}N_{16-x}$	$SrO \cdot Si_5AlON_7 (x = 2)$	未知
$Al_{23}O_{27}N_5$	$9Al_2O_3 \cdot 5AlN$	立方 AlON（γ）型
$Al_6Si_6O_9N_8$	$3Al_2O_3 \cdot 2Si_3N_4$	莫来石型（X 相）
$Al_{18}Si_{12}O_{39}N_8$	$9Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2Si_3N_4$	莫来石型（X 相）

表 2.4-5　含氮稀土硅铝酸盐化合物

分子式	组成式	结构
$R_2Si_6O_3N_8$	$R_2O_3 \cdot 2Si_3N_4$（R = La, Ce）	单斜
$R_2Si_3O_3N_4$	$R_2O_3 \cdot Si_3N_4$（R = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Er, Yb）	四方黄长石（M 相）
$RSiO_2N$	$R_2O_3 \cdot Si_2N_2O$（R = La, Ce, Nd, Sm, Y）	六方硅灰石（K 相）
$R_5(SiO_4)_3N$	$5R_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot Si_2N_2O$（R = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Er, Yb）	六方磷灰石（H 相）
$R_4Si_2O_7N_2$	$2R_2O_3 \cdot Si_2N_2O$（R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu）	单斜钻石（J 相）
$RAl_{12}O_{18}N$	$RN \cdot 6Al_2O_3$（R = La, Ce, Nd, Sm）	六方磁铁铅矿型
$R_3Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x} (0 < x < 1.75)$	（R = La, Nd, Ce）	单斜

续表 2.4-5

分子式	组成式	结构
$R_4Si_9Al_5O_{30}N$	$2R_2O_3\cdot 2Al_2O_3\cdot 9SiO_2\cdot AlN$（R=La，Ce，Nd）	单斜
R_2SiAlO_5N	$R_2O_3\cdot SiO_2\cdot AlN$	单斜
$R_3Si_{3-x}Al_{3+x}O_{12+x}N_{2-x}$	$3R_2O_3\cdot 3Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2Si_2N_2O$	同镓锗酸盐
$(0<x<1)$	（R=La，Ce，Nd，Sm，Gd，Dy，Y）	$(R_3Ga_5GeO_{14})$
R_2AlO_3N	$R_2O_3\cdot AlN$（R=Ce，Pr，Nd，Sm，Eu）	四方
$La_2Si_2AlO_4N_3$	$La_2O_3\cdot Si_2N_2O\cdot AlN$	四方镧黄长石
$LaEuSiO_3N$	$La_2O_3\cdot EuO\cdot Si_2N_2O$	β-K_2SO_4 型
$La_6Y_4Si_{45}O_{15}N_{60}$	$3La_2O_3\cdot 2Y_2O_3\cdot 15Si_3N_4$	未知
$RAl(Si_{6-z}Al_z)(N_{10-z}O_z)(z<1)$	$RN\cdot AlN\cdot 2Si_3N_4$（$z=0$）（R=La，Nd）	未知（Jem 相）
$SrSi_7N_{10}$	$(Sr_3N_2$-$Si_3N_4)$	单斜
$Y_2Si_3N_6$	$2YN\cdot Si_3N_4$	正交
Y_2AlSiO_5N	$2Y_2O_3\cdot Al_2O_3\cdot Si_2N_2O$	介稳
$Y_3AlSi_2O_7N_2$	$3Y_2O_3\cdot Al_2O_3\cdot 2Si_2N_2O$	假六方
$MRSi_4N_7$	M=Ca，Sr，Ba，Eu；R=Y，La，Yb	六方
$R_2Si_3AlN_7$	R=Y，La 或两者混合	六方
$(Ca,Y)_2Si_4(N,C)_7$	如 $Ca_{0.8}Y_{1.2}Si_4N_{6.8}C_{0.2}$	六方
$R_2Si_4N_6C$	当两个稀土 R 相同时（R=Y 或 La）	正交

1.3　氮化硅及赛隆固溶体

一般来说，两个化合物反应生成固溶体，要求它们的结晶化学性质要相似。从表 2.4-3 可看出，虽然都是四面体结构的化合物，然而 SiO_2 的 Si—O 键长最短，为 0.162 nm。除了 Si 可被 Ge 或（Li、Al）一起部分地取代，生成 $Si_{3-x}Ge_xO_6$（$x<0.6$）和 $(Li,Al)_xSi_{3-x}O_6$（$x<1$）的石英型固溶体之外，再难找到有如此小的四面体结构的化合物，可与之生成固溶体。这难以与 SiO_2 作为酸性基团可生成庞大的硅酸盐化合物领域相比。

Si_2N_2O 的结构四面体 $[Si(ON_3)]$ 中，Si—O 键长虽只有 0.162 nm，Si—N 键长为 0.172 nm，与铝氧四面体 $[AlO_4]$ 的 Al—O 键长 0.175 nm 相近。但正交结构的 Si_2N_2O 同六方结构的 Al_2O_3 之间只能被部分取代生成有限的 Si_2N_2O 固溶体，称为 O-sialon。而至今并未发现有 Al_2O_3 可反过来被 Si_2N_2O 取代生成 Al_2O_3 固溶体的。

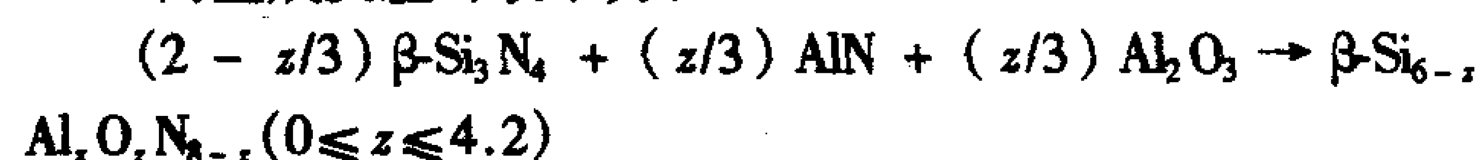
SiC 仅可与某些同具纤维锌矿结构的化合物，如 AlN、Al_2OC、$BeSiN_2$ 和 $MgSiN_2$，生成六方（2H）SiC 固溶体。

Si_3N_4 较上述化合物更加活泼，因为它具有中等的 Si—N 键长（0.174 nm）和离子性；以及它的阳离子/阴离子比例 M/X=3/4，提供了较为多样的化学匹配，来选择化学复合物，与之生成固溶体。AlN 和 Al_2O_3 均为六方结构，其复合物 AlN∶Al_2O_3 与也是六方结构的 Si_3N_4 高温反应，生成具有 β-Si_3N_4 结构的宽广固溶体，称为 β-sialon。此外，在 Si_3N_4-M_3X_4 系统基础上，还可生成其他 β（M）-sialon，以及具有 α-Si_3N_4 结构的 α-sialon 固溶体。

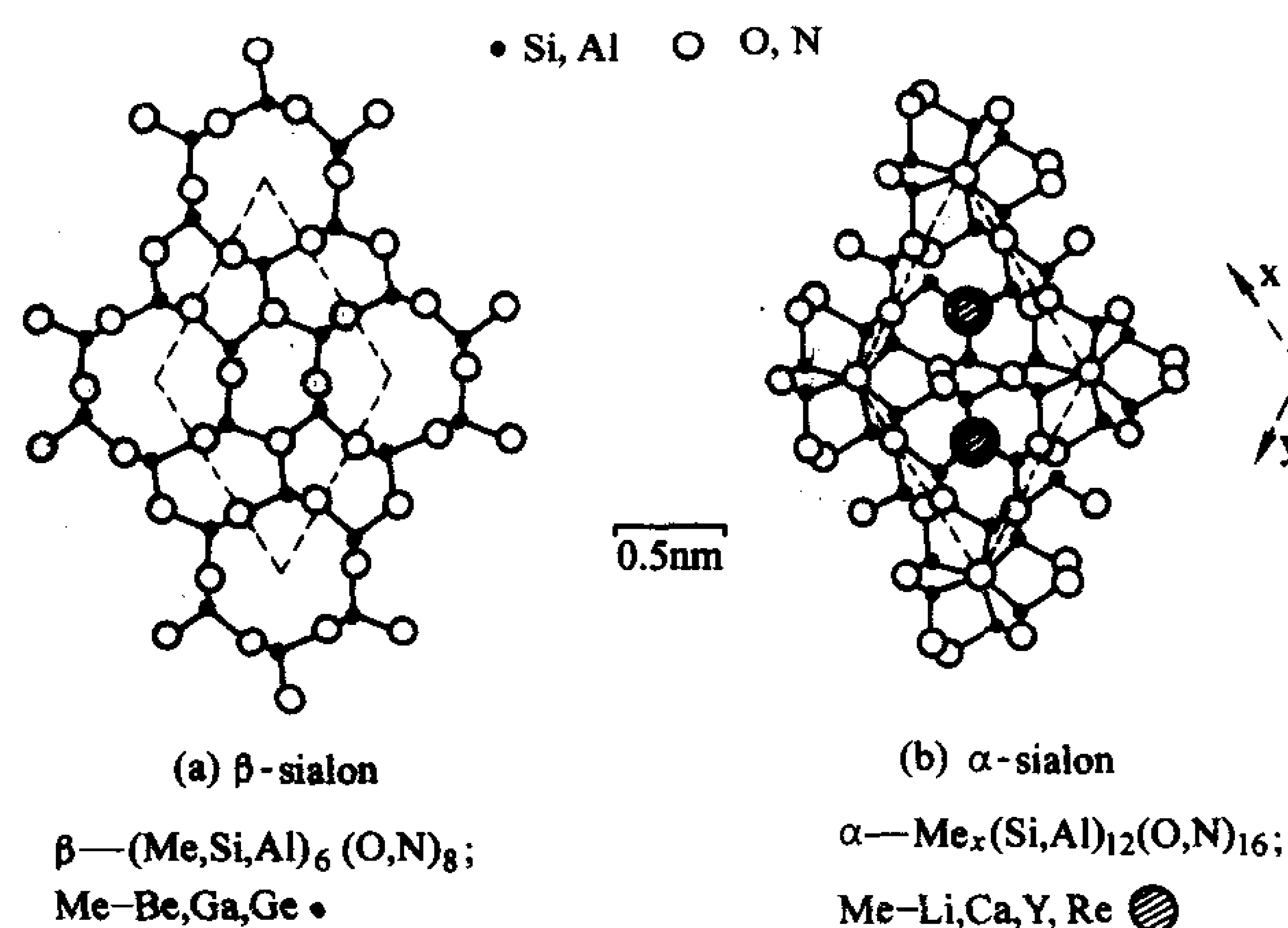
（1）β-sialon

20 世纪 70 年代初，日本 Y.Oyama 和英国 K.H.Jack 分别发现，Al^{3+} 可通过取代 Si^{4+}，同时 O^{2-} 取代 N^{3-}，而进入 Si_3N_4 晶格，并不改变原来 Si_3N_4 的结构。Al_2O_3 和 Si_3N_4 在氮气气氛中，或有 AlN 参与下，于高温发生反应，生成具有 β-Si_3N_4 结构的氮化硅固溶体。之后发现，该反应实为 AlN∶Al_2O_3 同 Si_3N_4 进行等化学式的，即阳离子/阴离子比均为 M/X=3/4 的取代反应，而生成取代式固溶体，称为 β-sialon（简称 β'）固溶体，表示它是由 Si、Al、O、N 四元素所组成的，其分子化学通式为 β-$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$。这种等化学式取代固溶体既无填隙，也不含有结构缺陷。它的组成位于 Si_3N_4-AlN∶Al_2O_3 一维组成线上。β-sialon 的发现，解决了氮化硅难以烧结致密化的问题，并开拓了氮化硅广阔的应用前景。

由表 2.4-3 可知，Si_3N_4 的 Si—N 键长为 0.174 nm，Al—O 键在铝氧四面体 $[AlO_4]$ 中的键长为 0.175 nm。如此接近的键长，即是 Al 容易取代 Si，O 取代 N 生成 sialon 的主要条件；取代后 β' 晶胞尺寸几乎不变化。β-sialon 的结构如图 2.4-2 所示，其单位晶胞含有两个分子，即 $[Si,Al]_6[N,O]_8$。β-sialon 的生成反应可表示为：



$$(2-z/3)\beta\text{-}Si_3N_4+(z/3)AlN+(z/3)Al_2O_3\rightarrow\beta\text{-}Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}\ (0\leqslant z\leqslant 4.2)$$



(a) β-sialon　　(b) α-sialon

β—$(Me,Si,Al)_6(O,N)_8$；Me-Be,Ga,Ge •　　α—$Me_x(Si,Al)_{12}(O,N)_{16}$；Me-Li,Ca,Y,Re

图 2.4-2　β-sialon 和 α-sialon 晶体结构垂直 c 轴的投影

由 $\beta=\dfrac{3z}{24-z}$，可计算出固溶度，即 β 值（当量百分数，$eq\%$），例如当 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 为 $z=4$ 时，固溶度 $\beta=60eq\%$，这时分子式为 β-$Si_2Al_4O_4N_4$。

由 $z=\frac{24\beta}{3+\beta}$，可计算出 Al 离子取代 Si 的 z 值。例如当固溶度为 β_{10}（表示 10eq%）时，$z=0.77$，其分子式为 β-$Si_{5.23}Al_{0.77}O_{0.77}N_{7.23}$。

铍（Be）也可以单独取代 Si，同时配合 O 取代 N，而形成具有 β-Si_3N_4 结构的固溶体，称为 β-SiBeON。其分子化学通式为 β-$Si_{6-z}Be_zO_{2z}N_{8-2z}$，$0\leqslant z\leqslant 2$。

β′（Be）可认为是 Si_3N_4-Be_2SiO_4 之间形成的固溶体，其所在的四元系统为 Si_3N_4-Be_3N_2-BeO-SiO_2 系统。

化合物中键的共价性越强，越不易被断键，故化学性越稳定，越显惰性。Si_3N_4 也是一个稳定的强共价性化合物。然而如上所述，由于它的 M/X = 3/4，提供了一些小尺寸金属离子的化合物，组成同具有 M/X = 3/4 比例的复合物与 Si_3N_4 生成 β-sialon 的可能性。除 Al 和 Be 以外，其他小尺寸的金属离子，如 Li、Mg、Ga、Ge 等也能进入氮化硅晶格，形成 β-sialon。已知的有 $LiAl_5O_8$、$MgAl_2O_4$、Ga_2O_3：AlN、GeO_2：2AlN 等。分子化学通式为 β′（Li）：$Si_{6-(3/4)z}Li_{z/8}Al_{(5/8)z}O_zN_{8-z}$、β′（Mg）：$Si_{6-(3/4)z}Mg_{z/4}Al_{z/2}O_zN_{8-z}$。为此，β-sialon 晶胞的分子式也可表示为 β-（M，Si，Al）$_6$（O，N）$_8$，M = Li、Be、Mg、Ga、Ge 等。

氮化硅及其 β-sialon 陶瓷具有高达 1 000 MPa 以上的抗弯强度，断裂韧度可达 7～8 MPa·$m^{1/2}$。这是由于高温时六方 β 晶相生长成柱状晶体，它起着原位补强增韧的作用；同时也由于 Si_3N_4 的强共价特性所致。然而随着 M-X 取代 Si-N 量的增加，β-sialon 中化学键的离子性增强，共价性减弱，虽更容易烧结成陶瓷材料，但这也一定程度地要降低其力学性能。由氮化硅生成 β-sialon 后，由于氧的加入，部分地取代了氮而提高了抗氧化性，故 β-sialon 可看作是 Si_3N_4 的氧化型。

（2）sialon 系统相图的表示方法

由前述可知，许多 sialon 组成乃是四元或五元组成。以相图表示物相的平衡关系，对了解 sialon 的高温反应和形成很重要。L.J.Gauckler 等首先采用化学价当量百分数概念，提出了含有 β-sialon 的 Si_3N_4-AlN-SiO_2-Al_2O_3 四元系统相图的表示方法。I.C.Huseby 等提出了含有 β-sialon 的 Si_3N_4-Be_3N_2-SiO_2-BeO 四元系统相图的表示方法。之后，K.H.Jack 对此做了详细的论述。

β-sialon 是由 Si-Al-O-N 四元系统的四个元素所组成，它们代表了三种价态：二价（O）、三价（Al 和 N）和四价（Si）。取其最小公倍数 12 价作组元，则 Si-Al-O-N 系统就可用由这四个元素各带 12 价作为原点，连接成 $3Si^{4+}$-$6O^{2-}$-$4Al^{3+}$-$4N^{3-}$ 正四面体来表示（见图 2.4-3），其中只有每个边的中点符合电中性的要求。由这四个中点可把 Si_3N_4-Al_4N_4-Si_3O_6-Al_4O_6 四元系统连成一个正四边形（见图 2.4-4）。这四元系统表示着 β-sialon 从 Si_3N_4 原点向 $\frac{4}{3}$（AlN：Al_2O_3）组成点扩展；而 β-sialon 与 O-sialon、AlN-多型体、莫来石结构的 X 相和液相，处于共存关系。该系统是继 sialon 被发现之后，用于制造 sialon 陶瓷的最早和最基本的依据。

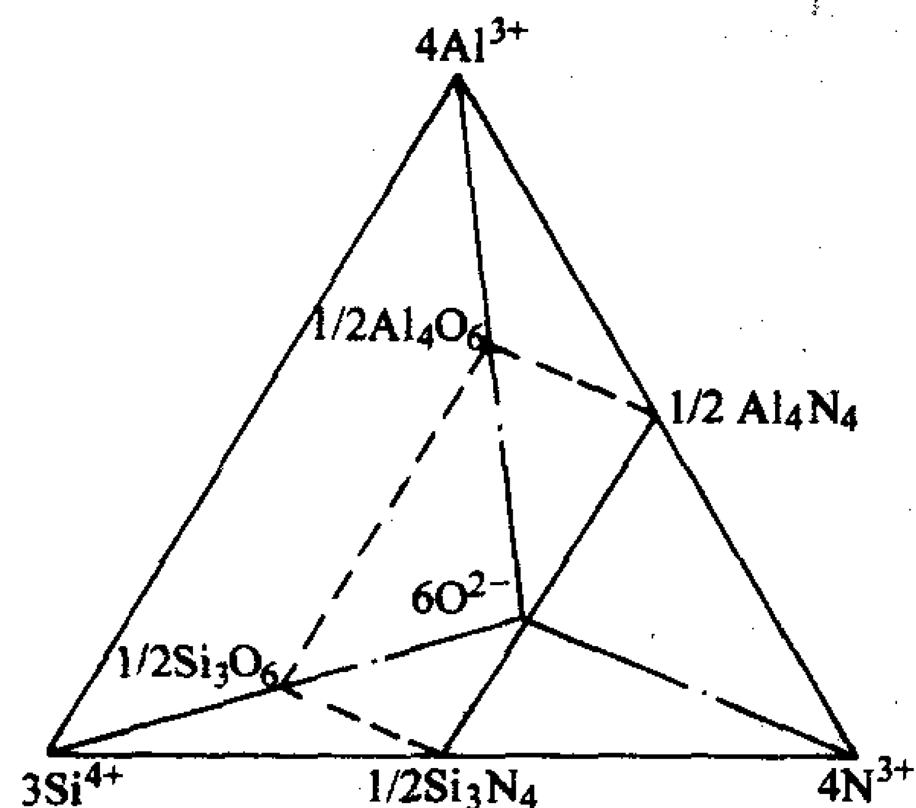
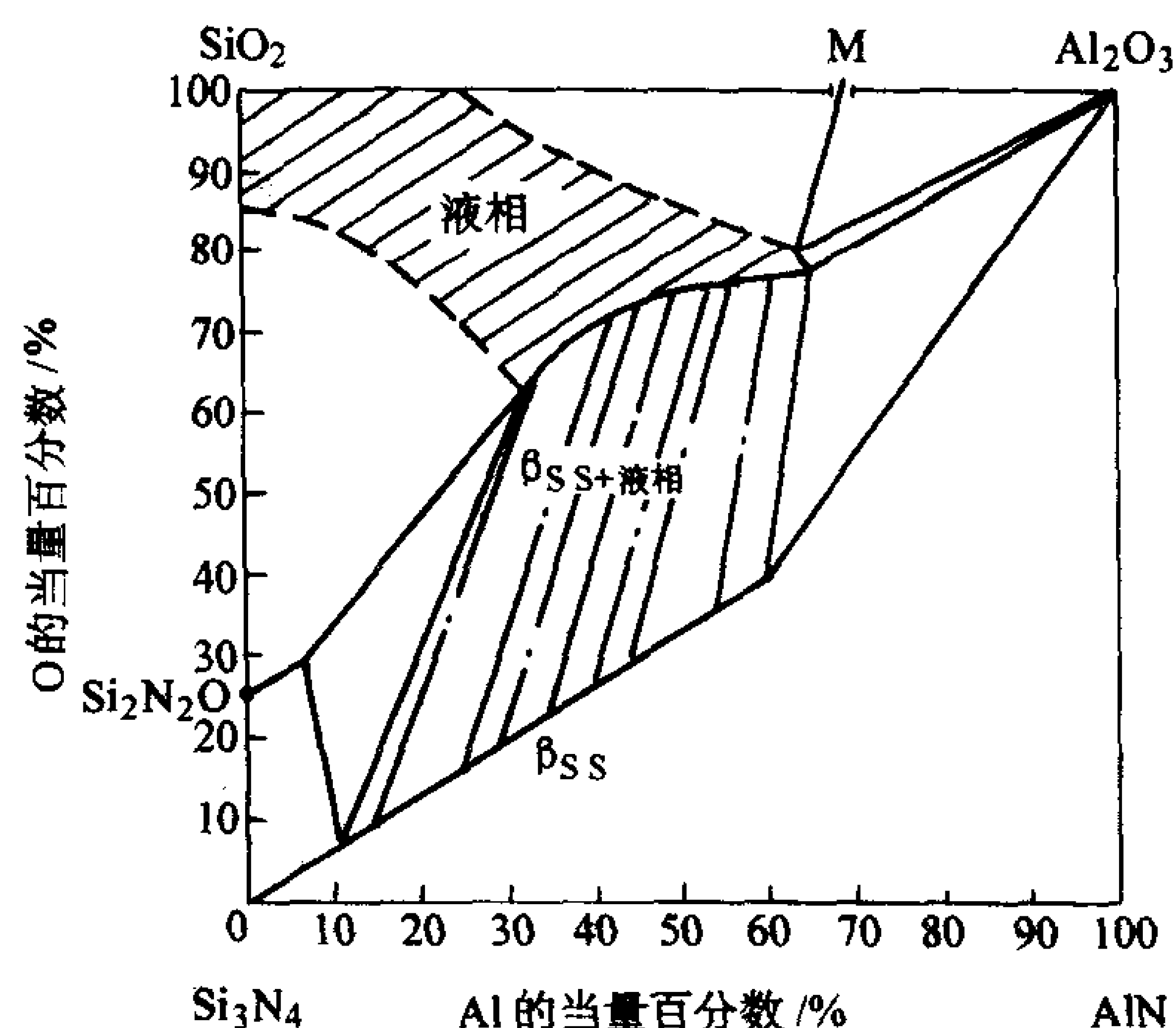
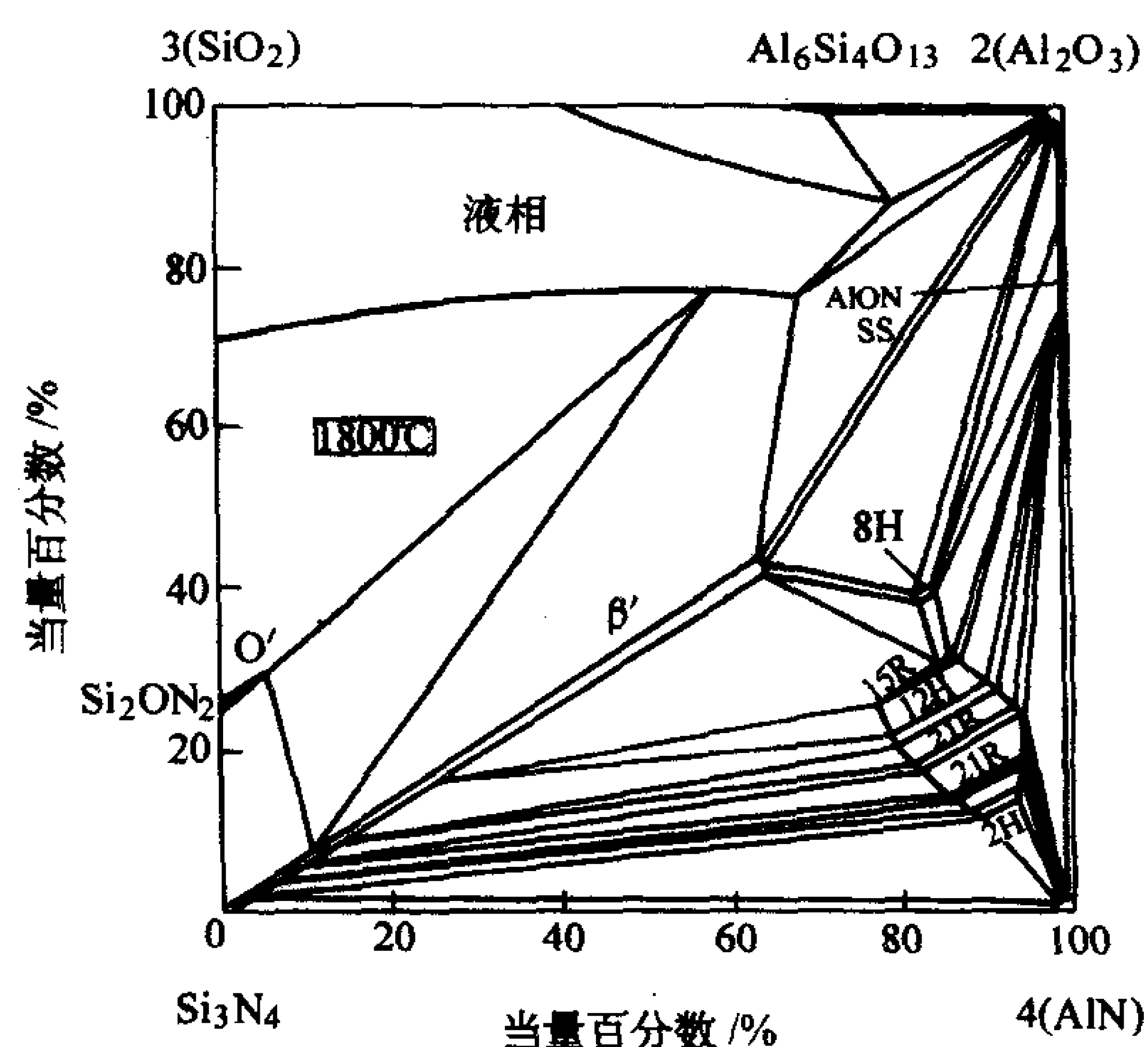


图 2.4-3 $3Si^{4+}$-$6O^{2-}$-$4Al^{3+}$-$4N^{3-}$ 正四面体中，Si_3N_4-AlN-Al_2O_3-SiO_2 亚系统形成为一个二维的正四边形



(a) 1750℃的液固相平衡



(b) 1800℃的相关系

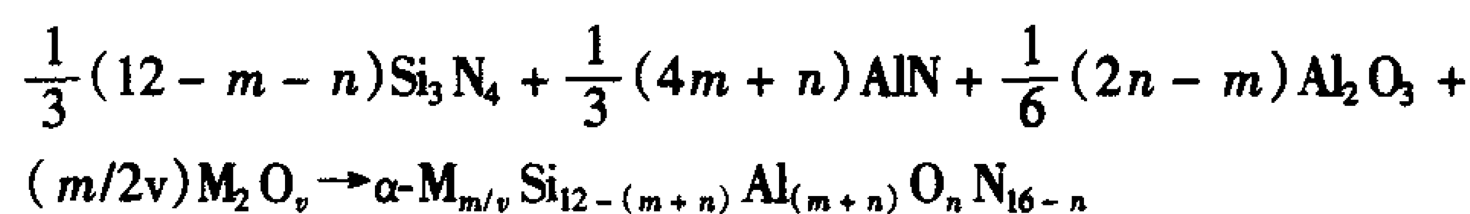
图 2.4-4 Si_3N_4-Al_4N_4-Al_4O_6-Si_3O_6 四元系统相图

（3）α-sialon

如前所述，α-Si_3N_4 只在低温稳定，高温时转变为 β-Si_3N_4，此转变是不可逆的。α-Si_3N_4 在某些金属氧化物助烧结剂作用下，反应生成稳定的具有 β-Si_3N_4 结构的取代式固溶体 β-sialon。而由 α→β 或 β′结构的转变，实质上是 α-Si_3N_4 结构中 Si-N 层的 CD 堆垛转变为 AB 堆垛，即由 α 结构的 ABCD……堆垛方式转变为 β 结构的 ABAB……堆垛方式。

α-Si_3N_4 晶胞含有四个分子，在 $Si_{12}N_{16}$ 晶胞中，存在两个大的封闭空位。这两个封闭空位可被外来的金属所填隙。如果在 Al—O 和 Al—N 取代 Si—N 的同时，另有外来的尺寸较大的金属离子填入空位，这时，不是转变成 β-sialon，而是生成具有 α-Si_3N_4 结构的 α-sialon，即保持着原来 α-Si_3N_4 晶格的 ABCD……Si-N 层的堆垛方式（见图 2.4-1）。如此，在 β-sialon 被发现之后不久，含 Li 的 α（Li）-sialon 首先被发现。之后，含 Mg、Ca、Y 乃至稀土的 α-sialon 也陆续被发现。这些大的金属离子（也称为改性金属离子）的填入空位，稳定了 α-Si_3N_4 的结构，使这些 α-Si_3N_4 的固溶体 α-sialon [简写为 α′（M）] 能在高温下稳定存在。α′（M）的晶胞分子通式为：

$M_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$。在 m（Al—N）和 n（Al—O）取代（m+n）Si—N 的同时，大金属（M）占据了晶胞中的两个空位，故 $x \leqslant 2$。金属离子补偿了晶胞由于 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 造成的电价不平衡，而使晶胞恢复电中性。如果金属 M 的电价为 v，电中性要求 $xv = m$，故可能的生成 α-sialon 的化学反应式为：



$$\frac{1}{3}(12-m-n)Si_3N_4+\frac{1}{3}(4m+n)AlN+\frac{1}{6}(2n-m)Al_2O_3+(m/2v)M_2O_v \rightarrow \alpha\text{-}M_{m/v}Si_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$$

式中，$m/v = x$，m 和 n 为独立参数。金属 M 在 α′（M）晶胞中的配位数为 7，如 Y 被 7 个（O，N）原子以三种不同的 Y-（O，N）距离所包围（见图 2.4-5），沿（0001）方向存在一个三重旋转轴。此方向也是 Y-（O，N）的最短距离。不像 β-sialon、$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$，Al—O（0.175 nm）取代 Si—N（0.174 nm）几乎不引起晶胞尺寸的变化；由 α→α′，因 m(Al—N)(0.187 nm) 取代 m（Si—N）（0.174 nm）和 n（Al—O）（0.175 nm）取代 n（Si—N），则要引起晶胞尺寸的变化。该晶胞尺寸的变化符合下述关系式：

$$\Delta a = 4.5m + 0.9n(\mathrm{pm});\Delta c = 4.0m + 0.8n(\mathrm{pm})$$

说明 m（Al—N）取代 m（Si—N）比 n（Al—O）取代 n（Si—N），引起的晶胞尺寸的变化大 5 倍。现已知，能够进入填隙空位的金属有 Li、Mg、Ca、Y 以及除 La、Ce 之外的其他稀土金属。这些改性金属离子稳定了 α-Si_3N_4 的结构直到高温，并由此建立了 α-sialon 和 β-sialon 之间的高温相平衡关系。由于 α-sialon 晶格可容纳大尺寸的金属离子，故可望也能固溶常处于晶界的杂质金属离子，而获得具有清洁晶界的 α-sialon 陶瓷。

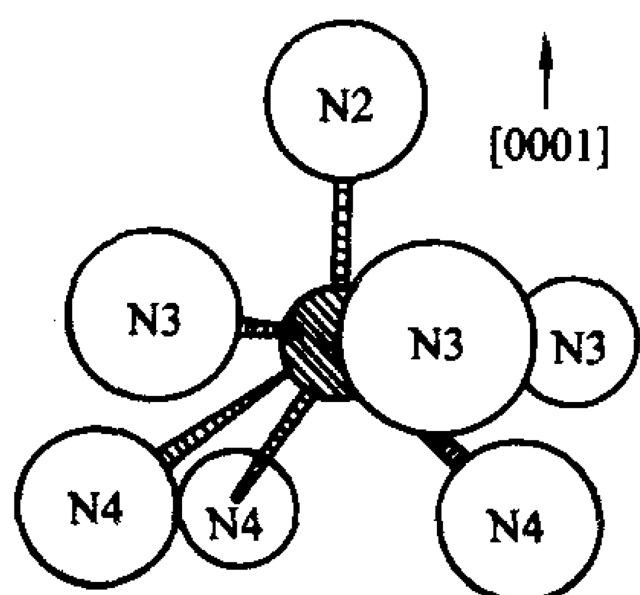


图 2.4-5　钇在 α′（Y）晶胞中的配位数为 7

1）两维 α-sialon　由于 α-sialon 的形成要求有改性金属（M）离子的填隙，即须引入 M_pN 和/或 M_qO（p 和 q 分别为 $3/v$ 和 $2/v$，v 为金属的原子价）。故 α-sialon 存在于 Si_3N_4-SiO_2-Al_2O_3-AlN-M_pN-M_qO 六元系统中，即 M-Si-Al-O-N 的 Jänecke 三棱柱（见图 2.4-6）中的一个二维平面内。其组成位于由 Si_3N_4-AlN:Al_2O_3-M_pN:3AlN 三个组成点所构成的三角区内（见图 2.4-7），此三角区的组成具有阳离子/阴离子比例 M/X = 3/4。显然，二维 α′（Y）同周围的许多 AlN 多型体相容共存。含钇的二维 α（Y）-sialon 的固溶范围（见图 2.4-8）为在通式 $Y_{m/3}Si_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ 中的 $n = 0$ 时，$1.3 < m < 2.4$；$n = 1.7$ 时，$m = 1$。此二维 α-sialon 区沿 Si_3N_4-M_pN:3AlN 纯氮化物连线扩大，显示 α-sialon 比 β-sialon 更富含氮。随着二维 α′（M）含氮量的增加，改性金属阳离子的填隙也增加。至今获得的最大 M_x 填隙量为 1.83Ca，即几乎不含氧的 α′（Ca）：$Ca_{1.83}Si_{8.34}Al_{3.66}N_{16}$。一般认为，难以获得晶胞中两个空位全被填隙的，即 $x = 2$ 的 α-sialon。这是因为 Si_3N_4 表面含有少量的氧，它要消耗掉一部分金属阳离子于晶界液相中。

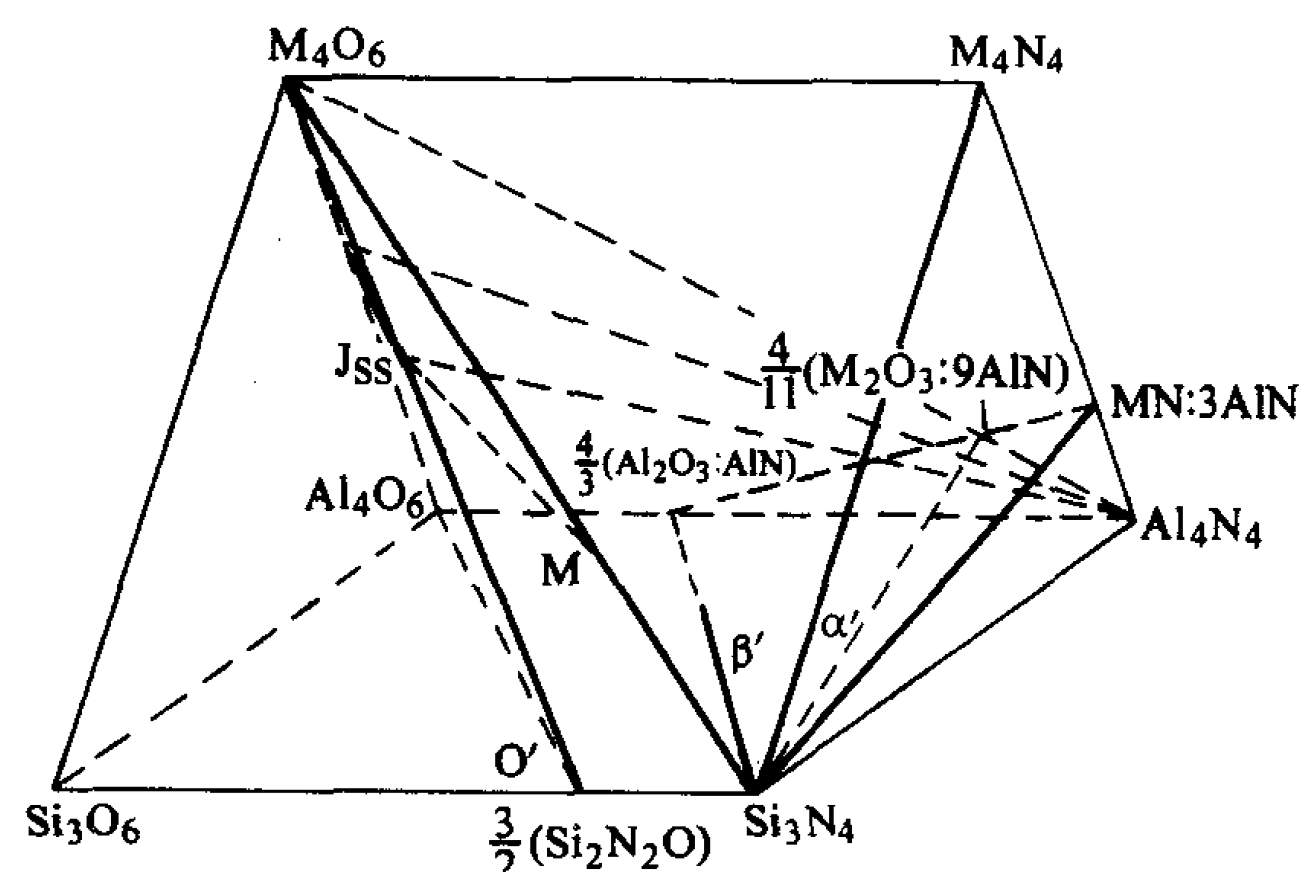


图 2.4-6　M-Si-Al-O-N 系统的 Jänecke 三棱柱图

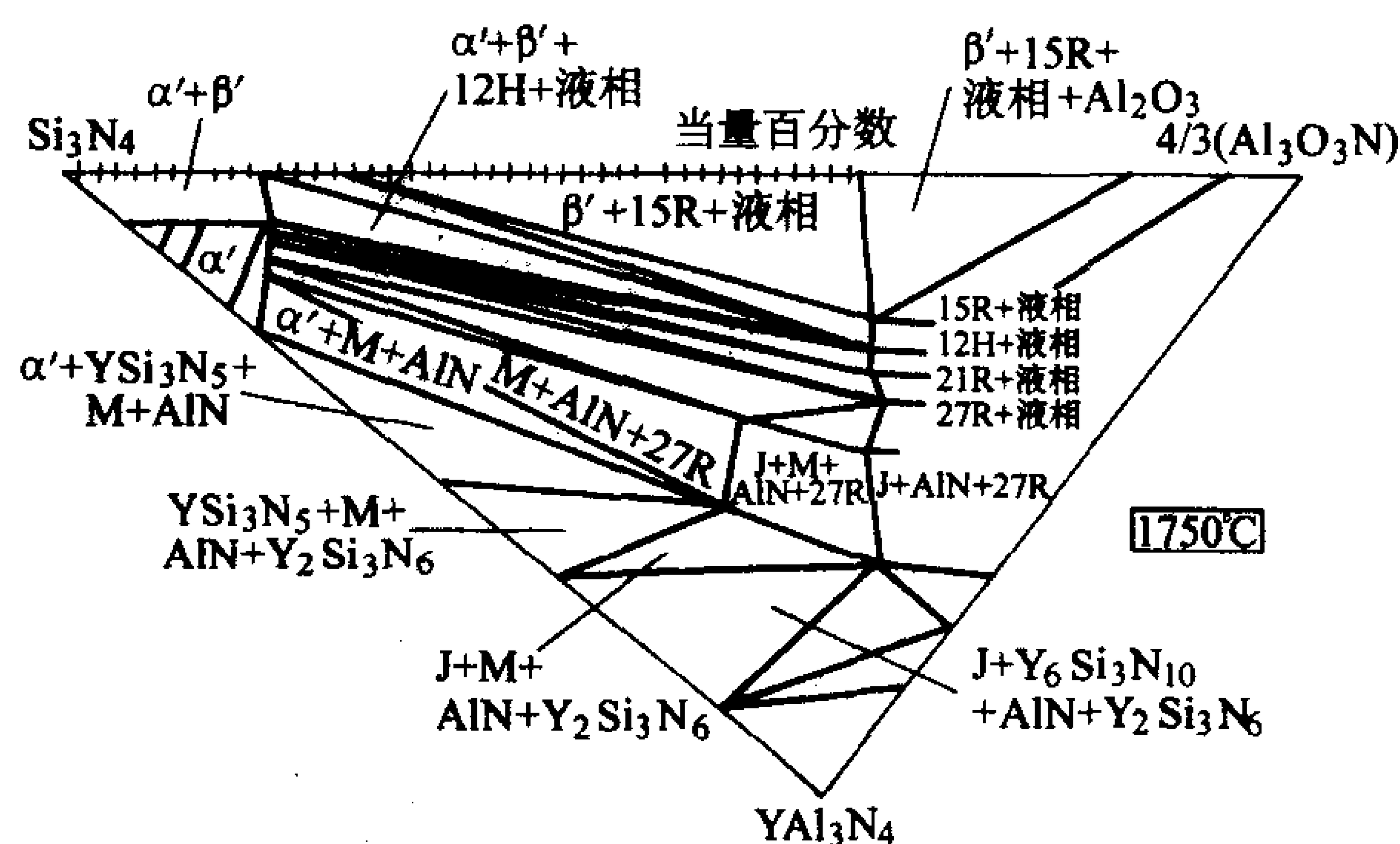


图 2.4-7　Si_3N_4-AlN:Al_2O_3－YN:3AlN 系统
1 750℃的高温行为图

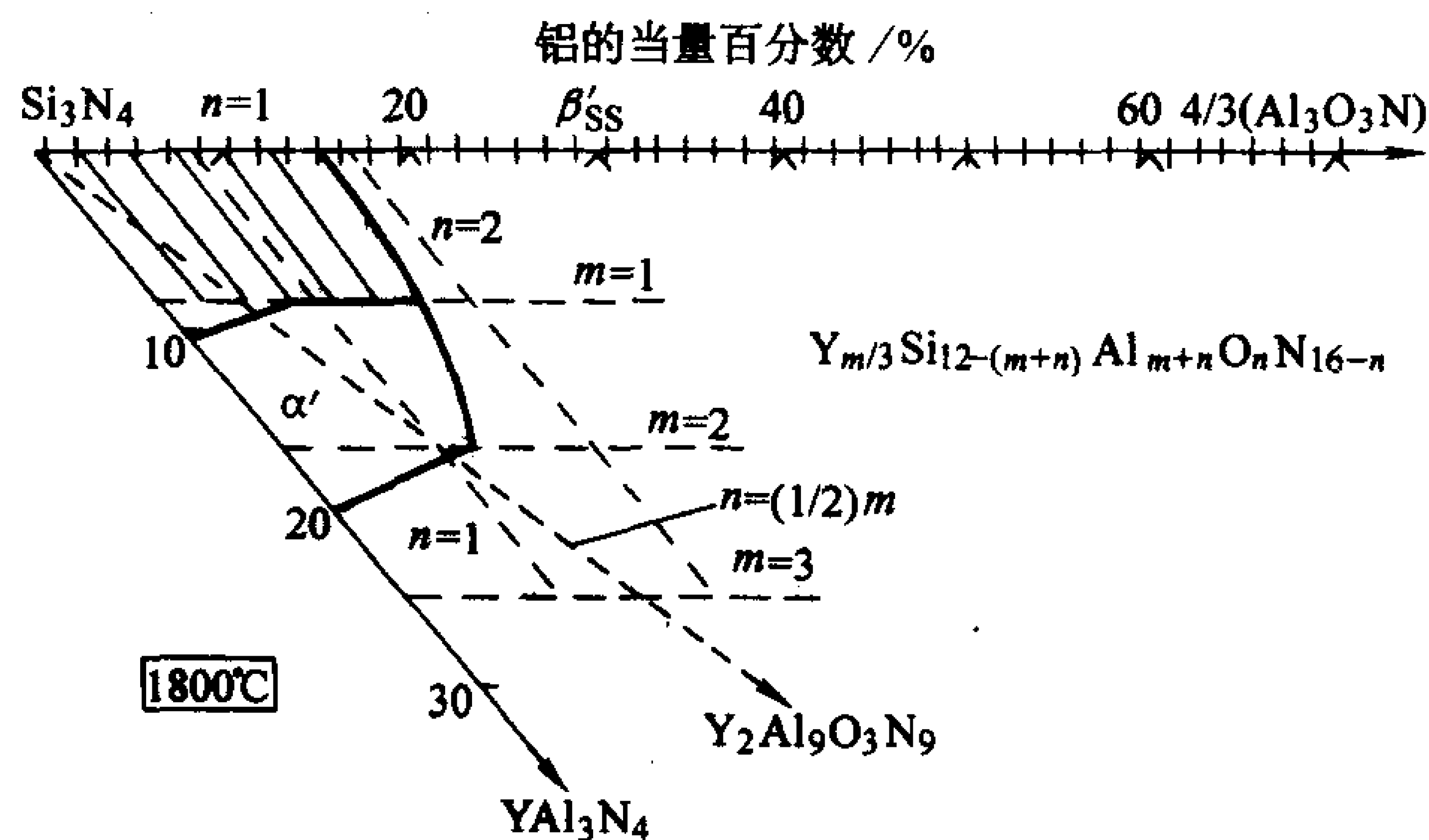


图 2.4-8　二维 α（Y）-sialon 在 1 800℃的固溶范围

2）一维 α-sialon　在二维 α-sialon 稳定区中合成 α′（M），需要氮化物（M_pN）来提供改性金属离子。然而，钇（Y）和稀土金属（R）的氮化物（RN）同碱金属及碱土金属的氮化物一样，极易氧化和水化，用它们来合成 α-sialon 极不方便，更难用于实际 sialon 陶瓷的制造。

含有一维 α-sialon 的第一个完整的相图，即 Si_3N_4-AlN-Y_2O_3 三元系统相关系图（见图 2.4-9）最早被提出。从此以后，人们可用 M_qO:3AlN 复合物，而不用 M_pN 来合成 α-sialon，即可直接在 Si_3N_4-M_qO:3AlN（对于稀土 R，即为 R_2O_3:9AlN）的一维组成线上选点，来合成 α-sialon，这就避免了使用极易氧化和水化的碱金属（Li）、碱土金属（Mg、Ca）或稀土金属的氮化物。此 Si_3N_4-AlN-M_qO 三元系统中的 Si_3N_4-M_qO:3AlN 连线，即是此三元系统平面与二维 α-sialon 所在的 Si_3N_4-AlN：Al_2O_3-M_pN：3AlN 三角平面的交线。如在二维 α′（Y）三角平面中的一维 α′（Y）连线，即为图 2.4-9 中的 Si_3N_4-Y_2O_3:9AlN 线段。

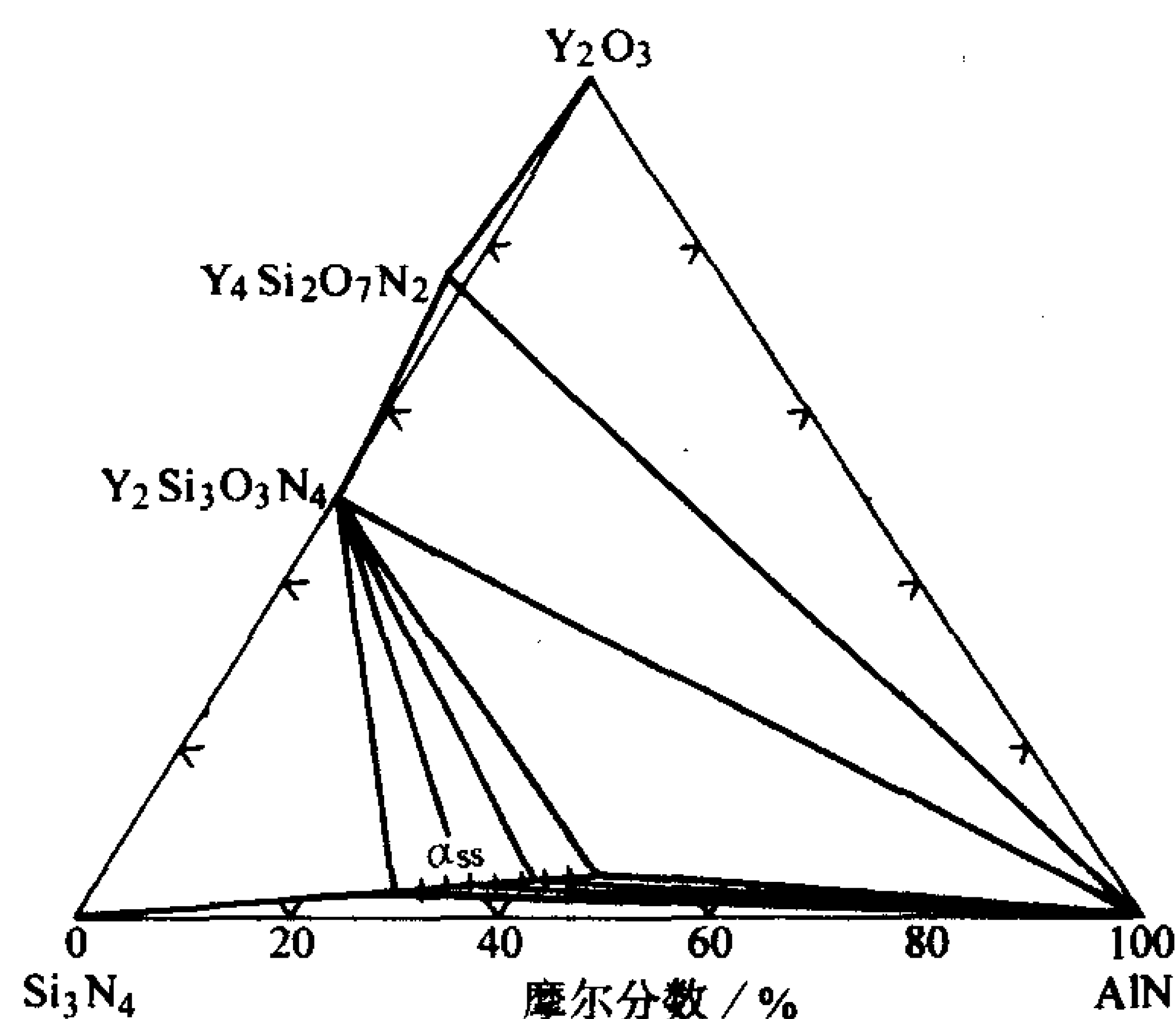


图 2.4-9　Si_3N_4-AlN-Y_2O_3 三元系统相关系图

一维 α-sialon 连线的端点组成为 M_qO:3AlN，其 M_qO/3AlN 比例分别为 M_2O:3AlN（对于一价的 M^+），MO:3AlN（对二价的 M^{2+}）和 $M_{2/3}O$:3AlN（对于三价的 M^{3+}），例如 Li_2O:3AlN、CaO:3AlN 和 R_2O_3:9AlN 等。改性金属离子在一维 α′(M) 中的固溶度，即在晶胞中填隙的数量 (X)，随不同种类的金属 (M) 而异。与 β-sialon 不同，α-sialon 并不以 Si_3N_4 为原始起点向 M_qO:3AlN 组成点延伸，因高温时原点 Si_3N_4 已是 β 结构的 Si_3N_4 了，而是与 Si_3N_4 之间存在一个组成间隙，两相（α′和 β）在此处于平衡，即 α′(M) 有一个最低固溶度界限。一般认为，要稳定 α′(M) 结构，晶胞中的每个填隙空位需不少于半个电价的改性金属离子的填隙。最靠近 Si_3N_4 的 α′(Ca) 和 α′(R) 的组成分别为：


$Ca_{0.5}Si_{10.5}Al_{1.5}O_{0.5}N_{15.5}$ 和 $R_{0.33}Si_{10.5}Al_{1.5}O_{0.5}N_{15.5}$

即 $X_{Ca}=0.5$，$X_R=0.33$。该最低固溶度恰好满足每个填隙空位获得半价。然而最低固溶度的 α′(Li) 组成为 $Li_{0.25}Si_{11.625}Al_{0.375}O_{0.125}N_{15.875}$，说明每个空位仅需 0.125 阳离子价，即可稳定 α(Li)-sialon。

至今获得的一维 α-sialon 的最大固溶度为 $X=1.5$ (Li)、1.4 (Ca)、0.67 (Y) 和 0.6～1.0 (R)（R 为从 Nd 到 Yb）。这说明电价越低，填隙量越大，但相应的 Al 取代 Si 的量则减少；因每填隙一个阳离子 (M)，要求 1.5Al（对于 Li_2O:3AlN）、3.0Al（对于 CaO:3AlN）或 4.5Al（$R_{2/3}O$:3AlN）取代 Si。对于稀土系列，随离子半径越小，填隙量越大，显示越小的离子越容易进入填隙空位（见图 2.4-10）。虽然一维 α-sialon 比起二维 α-sialon 有其组成局限性，但它避免了使用易氧化和水化的金属氮化物 M_pN，具有实用性。故它至今是制造 α-sialon 主要组成的选择依据，从而获得了广泛的应用。

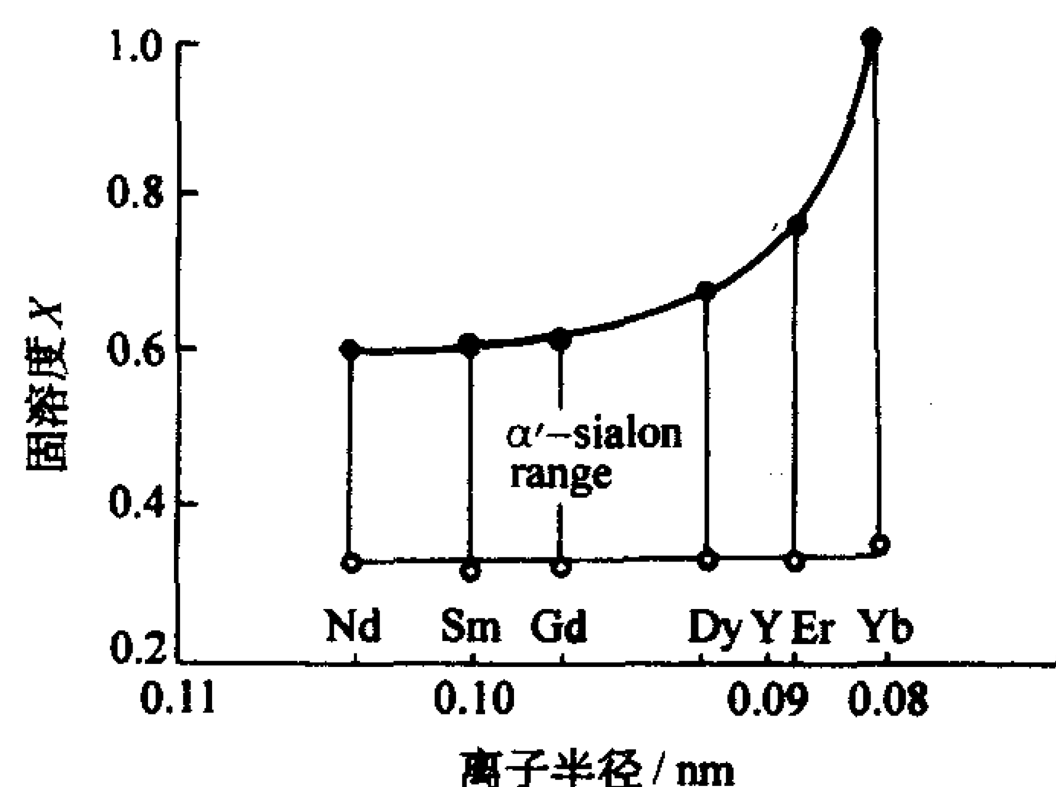


图 2.4-10　稀土离子在 α-R_X(Si, Al)$_{12}$(O, N)$_{16}$ 中的固溶度 (X) 随离子半径的变化

3）α-sialon 的稳定性　下面列出了两个 α(Ca)-sialon 晶胞的键长。

	配位数 / Z_{Ca}	Ca—N 平均键长 /nm	(Si, Al)—N 平均键长 /nm
一维 α-$CaSi_9Al_3ON_{15}$	7	0.259	0.176
二维 α-$Ca_{1.83}Si_{8.34}Al_{3.66}N_{16}$	7	0.253	0.179

在填隙位置上的 Ca 周围的配位数为 7 个 (O, N)。因此可知，随着 Ca 和 Al 的增加，全晶胞要胀大，(Si, Al)—N 距离（键长）变长，但同时 Ca—N 键比 Ca—O 键更具有共价性，即键强增强，而要缩短 Ca—N 键长。

可以理解，随着 Al—N 取代 Si—N 以及 Ca 的填隙，晶胞胀大，晶胞内填隙空洞的大小也会发生变化。填隙空洞的大小可估算为：以 α′($Ca_{1.83}$) 为例，Ca—N 键长 0.253 nm，N 的共价半径为 0.074 nm，则空洞尺寸的直径约为 0.18 nm。

$$r = 0.253 - 0.074 = 0.179\ \text{nm}$$

Ca 的共价半径为 0.16 nm，是进入填隙空位的最大阳离子。一般认为 La 和 Ce 过于大，而进不去。由一个小的搭配一个大的双离子进入填隙空位，生成含有两个改性金属的 α-sialon，这方面已有不少报道。如 Li/Ca、Li/Nd、Li/Y、Mg/Ca、Ca/Nd、Ca/Y、Nd/Y、Nd/Yb、Sm/Y、Y/Ce、Y/Ca/Sr 等，都被认为是可生成含有填隙复合金属阳离子的 α-sialon。它们的好处也许可以降低一些烧结温度。

α-Si_3N_4 仅在低温稳定，其生成的 α-sialon 固溶体则可在高温下稳定。然而，许多研究表明，其稳定性随所含的改性金属不同而异。含低价金属，如 α′(Li) 和 α′(Ca)，不仅固溶度较大，在高温下也较稳定。含稀土金属的 α′(R)，高温稳定性随稀土离子半径的增大而减小。即含轻稀土的 α′(R) 比含重稀土者不仅固溶度较小，高温稳定性也较差；α′(Nd) 和 α′(Sm) 高温下长时间热处理后分解。如单相 α′(Nd) 在 1 450℃ 进行从 24 h～720 h 的缓慢退火处理，其量逐渐减少，甚至得不到单相 α(Nd)-sialon。又如复相的 α′(Nd)/β-sialon，于 1 780℃热压 0.5 h，两相含量约各占一半；随着延长热压时间至 4 h，其中 α′(Nd) 的 X 光衍射线条全部消失，只剩 β-sialon（见图 2.4-11）。这被认为是由于氧的存在而生成少量液相，α′(Nd) 与液相高温反应而熔入其中的结果。因未看到其中 β-sialon 有明显的增加，故认为由 α(Nd)-sialon 转变为 β-sialon 应是次要的原因。

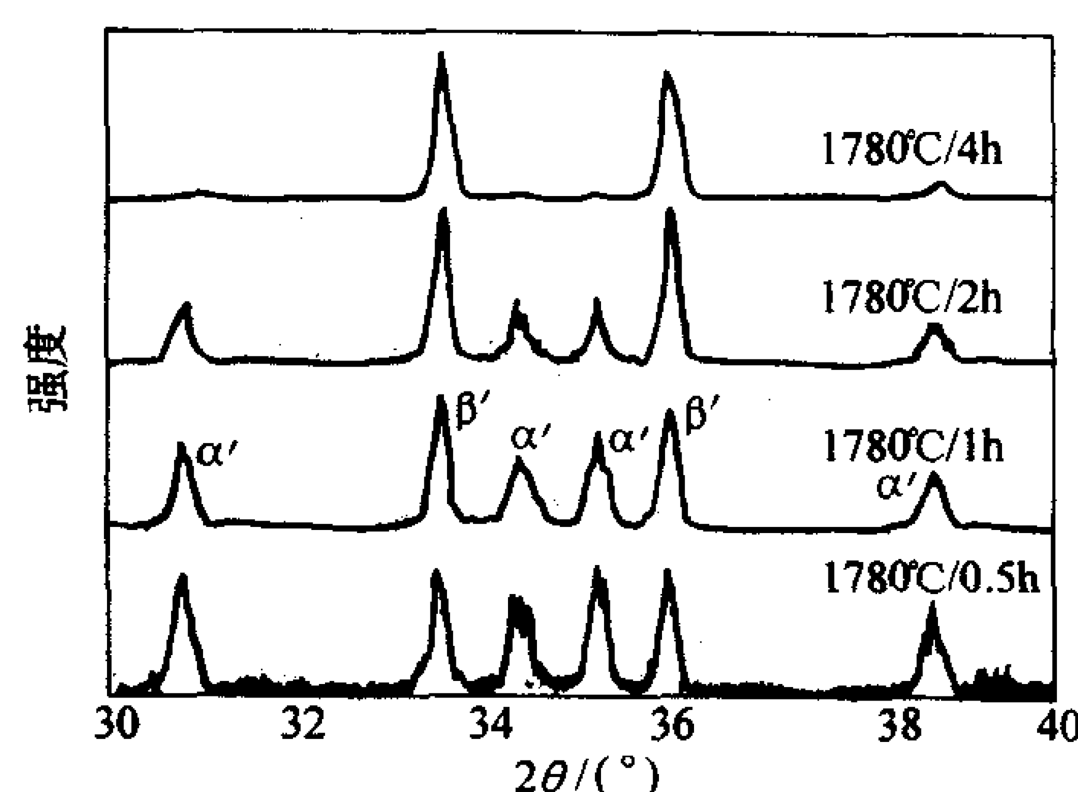


图 2.4-11　α′(Nd)/β 复相组成 $Nd_{0.133}Si_{11.4}Al_{0.6}O_{0.2}N_{15.8}$，于 1 780℃热压不同时间的 X 光衍射图

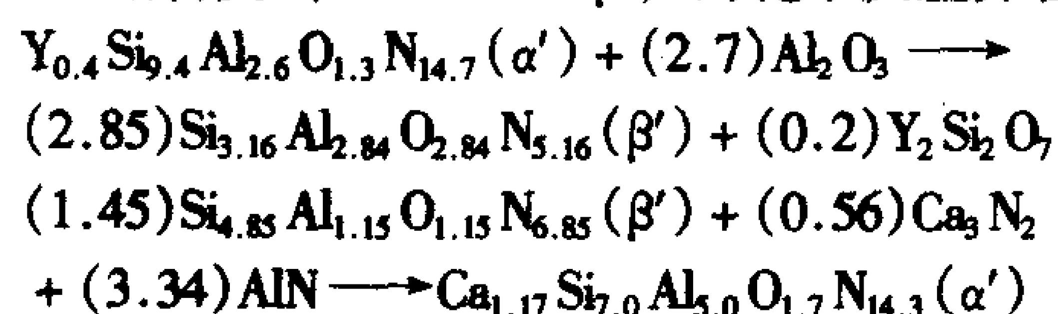
(4) Si_3N_4 及其 sialon 的相转变

α-Si_3N_4 是低温型态的氮化硅，β-Si_3N_4 是高温型态的氮化硅。人们从未见到过由 β→α 的转变，故一般认为 β-Si_3N_4 在所有温度条件下都是稳定的；而 α-Si_3N_4，由于它是仅在 Si 氮化时特定的动力学条件下生成的，有着较大的结构畸变，所以高温时要发生 α→β 的相转变。此转变是结构重组的转变。它要求相当高的活化能，以使 Si—N 键断裂而重组。此

相变不可能通过固相或气相进行。它仅在液相存在下，从1 400℃开始缓慢转变，直到1 800℃才告完成。其相变机理为“溶解－析出”机理，即随着温度升高，α相溶解于液相中，而β相则从液相中析出。所以α→β的相变是不可逆的。

此外，六方β-Si_3N_4在高温和高压（如15 GPa压力）下，可转变为氮化硅的第三种晶型，立方C-Si_3N_4。C-Si_3N_4在高温和压力为15～30 MPa以上时是稳定的，而在常压空气中直至700 K，均处于亚稳定状态。这时是否可转变为β-Si_3N_4，或者需要某些外界条件可使其转变为β-Si_3N_4，似有可能，但尚无实验证明。

α-Si_3N_4和β-Si_3N_4均可作为原料用来制造α-sialon和β-sialon。sialon生成后，可一直稳定到高温，所以不能转变为Si_3N_4，这是不可逆的过程。然而，α-sialon和β-sialon之间是可以相互转变的。只是该转变要求通过某些化学反应，并产生一定的组分变化来完成。因为sialon的形成除了要求Al—N和Al—O取代Si—N之外，α-sialon还要求有改性金属离子填隙结构空位，而β-sialon则无此要求。某些含轻稀土的α（R）-sialon，如α′（Nd）和α′（Sm），其不稳定性可能与部分地转变成β-sialon有关。下面是含钇和含钙的sialon在1 750℃相转变（α′< = = >β′）的化学反应方程式：



$$Y_{0.4}Si_{9.4}Al_{2.6}O_{1.3}N_{14.7}(\alpha') + (2.7)Al_2O_3 \longrightarrow$$
$$(2.85)Si_{3.16}Al_{2.84}O_{2.84}N_{5.16}(\beta') + (0.2)Y_2Si_2O_7$$
$$(1.45)Si_{4.85}Al_{1.15}O_{1.15}N_{6.85}(\beta') + (0.56)Ca_3N_2$$
$$+ (3.34)AlN \longrightarrow Ca_{1.17}Si_{7.0}Al_{5.0}O_{1.7}N_{14.3}(\alpha')$$

这些转变对sialon的制造并不那么有用，因为人们可以直接用原始的Si_3N_4粉料，而不必由β-sialon粉来制造α-sialon；反之亦然。如果这些转变能够在高温时由sialon陶瓷本身内部自动发生，则对sialon陶瓷的制造比较有意义，因为人们可借此调节α′/β′复相陶瓷的相组成和控制陶瓷的显微结构。

综上所述，Si_3N_4及其sialon的相转变可归结为如图2.4-12所示。

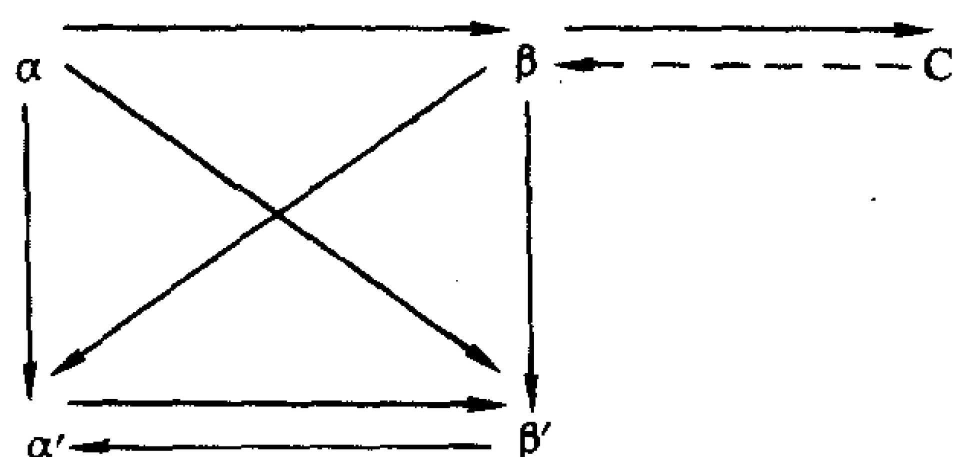
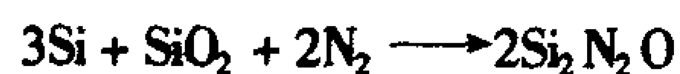


图2.4-12 Si_3N_4及其sialon的相转变示意图

(5) Si_2N_2O（氧氮化硅）结构和O-sialon

在Si_3N_4-SiO_2二元系统中，仅存在一个化合物Si_2N_2O，即氧氮化硅（见图2.4-13）。氧氮化硅为正交晶系。结构中一个Si连接了三个N和一个O，一个N连接三个Si，一个O连接两个Si。Si和N连接成微带波状的Si-N片层；O在两个Si-N片层之间，同两个Si桥连，成为两个硅氧氮四面体［$SiON_3$］的共用顶点。这样，整个结构可看成为［$SiON_3$］$_\infty$四面体网。

Si_2N_2O的密度为2.82 g/cm³。与Si_3N_4一样，其分解温度为1 900℃。一般可根据下述两个反应来合成氧氮化硅：



$$3Si + SiO_2 + 2N_2 \longrightarrow 2Si_2N_2O$$



$$SiO_2 + Si_3N_4 \longrightarrow 2Si_2N_2O$$

第1个反应伴随有气体N_2和SiO的产生，获得的产物为Si_2N_2O粉末。第2个反应仅包含凝固相。然而，通过固相反应难以得到Si_2N_2O，它要求有过渡液相参加。故通常添加少量的Al_2O_3，使其与SiO_2和Si_3N_4生成中间液相，以促进第2个反应生成凝固相Si_2N_2O。其实，这时少量的Al_2O_3也已固溶入Si_2N_2O，生成了氧氮化硅固溶体。

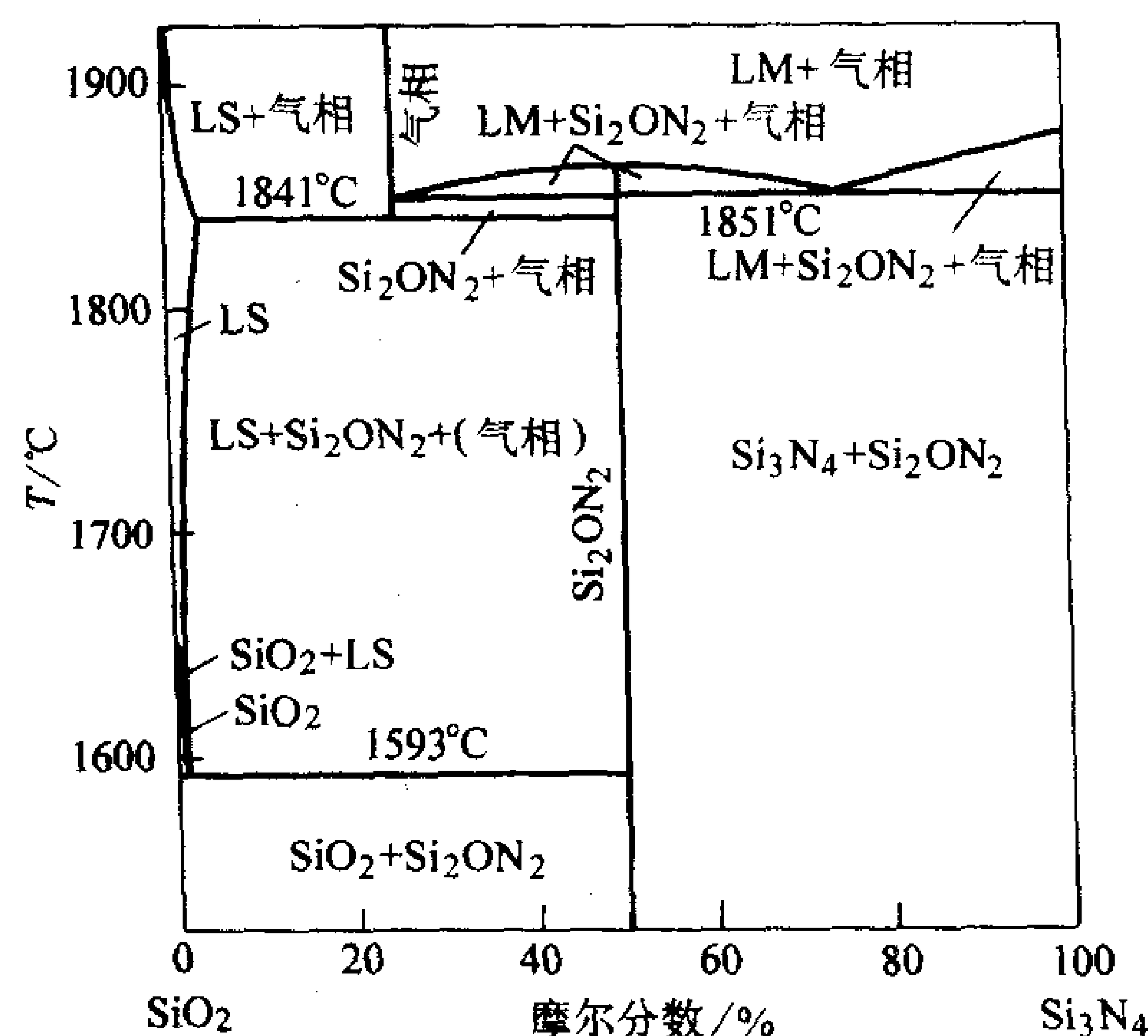


图2.4-13 Si_3N_4-SiO_2二元系统计算相图

与形成sialon相似，通过Al^{3+}和O^{2-}取代Si^{4+}和N^{3-}，可生成氧氮化硅固溶体。Al_2O_3和Si_2N_2O的阳离子/阴离子比例均为M/X = 2/3。这种等化学式的取代反应，生成了取代式的sialon固溶体。Al_2O_3部分取代Si_2N_2O后，生成的固溶体称为O-sialon，“O”取其抗氧化性良好之意。O′的分子通式为O-$Si_{2-x}Al_xO_{1+x}N_{2-x}$，其中$0 \leqslant x \leqslant 0.4$，即最大$Al_2O_3$取代量为20%；其取代后的分子式为$Si_{1.6}Al_{0.4}O_{1.4}N_{1.6}$，即$0.8Si_2N_2O:0.2Al_2O_3$组成。$Si_2N_2O$含有氧，故它比$Si_3N_4$的抗氧化性好。由于Si—O键的离子性（0.5）比Si—N键（0.3）高，故含有部分Si—O键的Si_2N_2O比仅有Si—N键的Si_3N_4更富离子性。所以，Si_2N_2O陶瓷的力学性能不如共价性强的Si_3N_4陶瓷好。然而，由于它的抗氧化性好，仍有其实际应用，例如，制成β′/O′复相陶瓷，以提高陶瓷的抗氧化性。

此外，Si_2N_2O可看作是缺陷的锂-硅氮化物，$LiSi_2N_3$。当一个O取代其中的一个N后，它以失去Li^+来补偿电价使其平衡，即$LiSi_2N_3 \rightarrow \square Si_2N_2O$。O-sialon和锂氮化硅之间具有有限互溶性。$LiSi_2N_3$可固溶入O′中达12%，而成为O（Li）-sialon。此取代可表示为：



$$O^{2-} = Li^+ + N^{3-} \text{ 和 } Si^{4+} = Li^+ + Al^{3+}$$

在O（Li）-sialon结构中，Li^+处于两个Si-N片层之间，故可望O′（Li）能提供Li^+的快离子迁移，而成为固体电解质。

此外，与Si_2N_2O同结构的还有如$MgAlSiN_3$和$MnAlSiN_3$，它们同样都是四面体结构的氮化物，但不与Si_2N_2O互溶。［MnN_4］四面体中的Mn—N键长为0.207 nm，它既不进入β-sialon的［$(Al,Si)(O,N)_4$］四面体位置，Mn^{2+}也不填隙α-sialon晶胞中的空位。

(6) AlN，M-Al-O-N系统和AlN多型体

AlN是一种重要的氮陶瓷。由于它具有良好的导热性，而被广泛应用于电子工业中，如制作大面积集成电路基片等。AlN属于具有四面体结构的“格林－索莫菲”（Grimm-Sommerfield）化合物之一。它有两种结构型，即ZnS的立方闪锌矿和六方纤维锌矿型。常用的六方AlN结构，可看作是由Al和N两套各自形成的六方密堆积次晶格套叠而成。Al和N互相4配位，它们相互连接成［AlN_4］和［NAl_4］四面体。其结构也可看作是由这两套四面体次结构套叠，而成为四面体网络［AlN_4］$_\infty$结构。

AlN键（Al—N）的离子性为0.4，比Si_3N_4（0.3）高，故高温下更活泼。与同属于"格林－索莫菲"化合物的BeO（Be—O键的离子性为0.5）一样，它们与稀土氧化物R_2O_3高温下反应剧烈，而促使液相线陡降（见图2.4-14）。AlN与轻稀土氧化物生成一系列具四方结构的含氮稀土铝酸盐化合物R_2AlO_3N（R = Ce，Pr，Nd，Sm，Eu），参见表2.4-5。

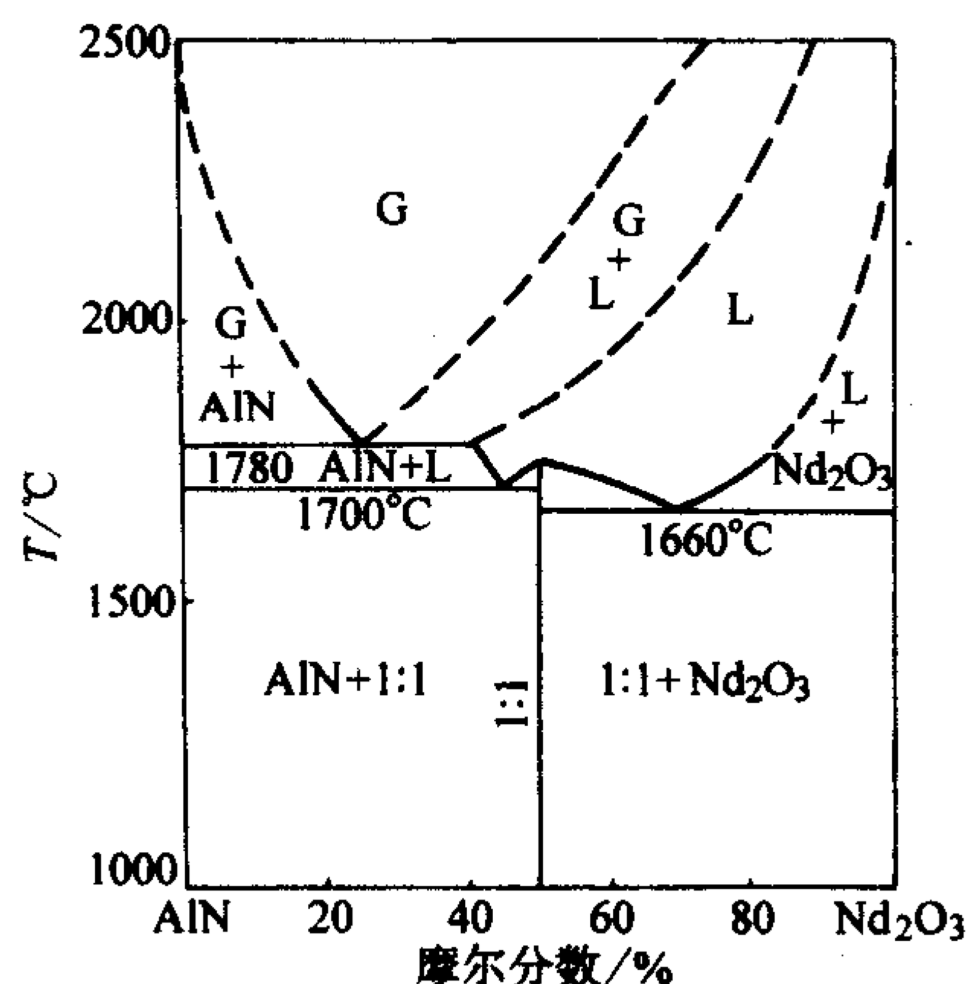


图2.4-14 AlN-Nd_2O_3二元系统相图

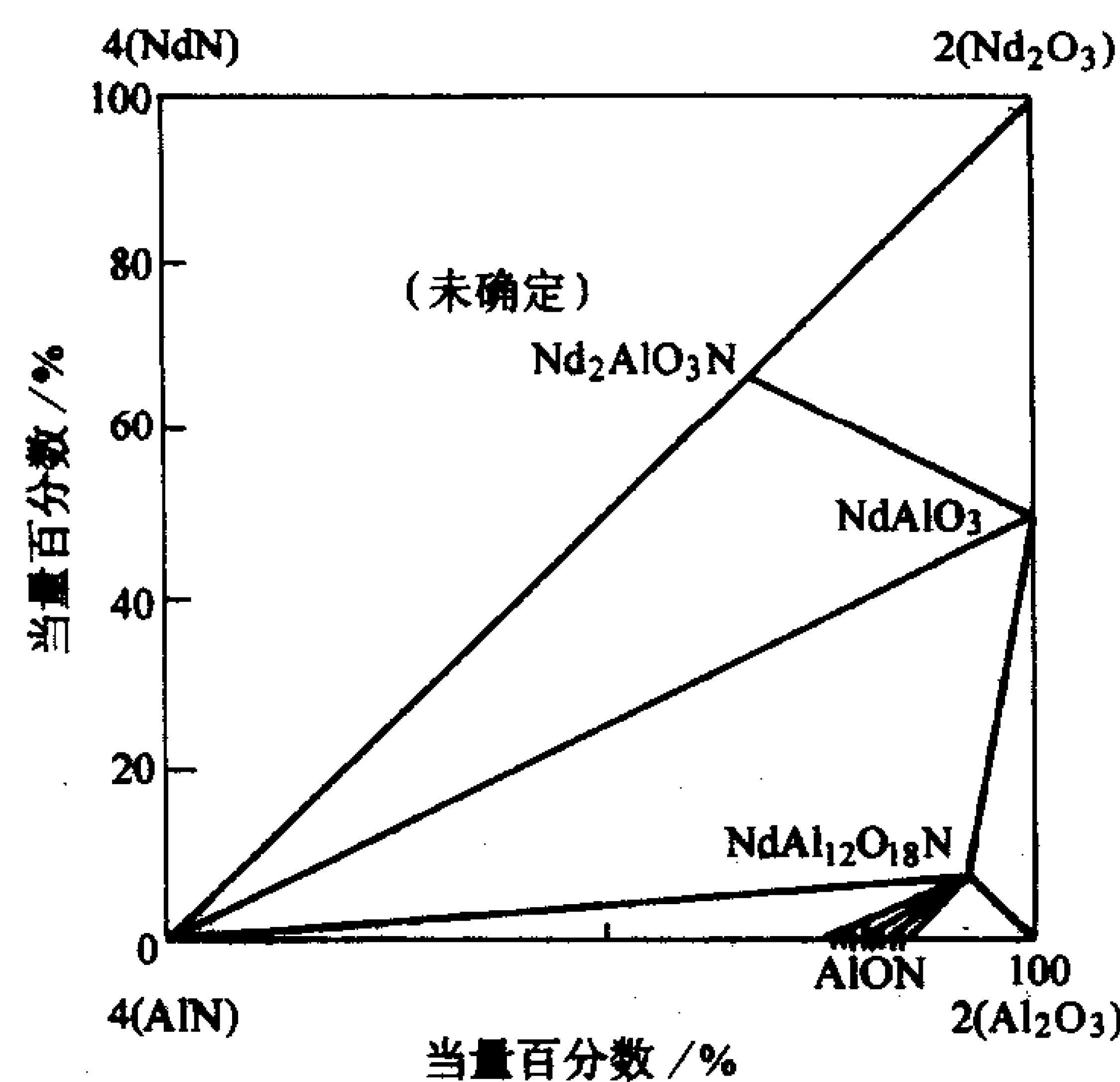
AlN-Al_2O_3-M_xO_y（M = Mg，Ca，Nd，Y）系统的相关系已被研究。在Mg-Al-O-N系统的富AlN区，生成某些AlN多型体；靠近富Al_2O_3区，于$MgAl_2O_4$-Al_3O_3N组成之间，生成含氮尖晶石固溶体。而在Nd-Al-O-N系统的富Al_2O_3区，则只发现一个磁铅矿结构的$NdAl_{12}O_{18}N$相，它类似于具有β-Al_2O_3结构的$R_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$相（见图2.4-15）。

AlN-Al_2O_3-CaO系统中宽广的液相区（见图2.4-16），可用来解释AlN为何易被液相烧结成陶瓷。一般AlN粉约含有2%～4%的Al_2O_3，高于1 400℃就可能生成微量过渡液相。只要加入＜1%CaO，1 800℃可使AlN完全致密化。

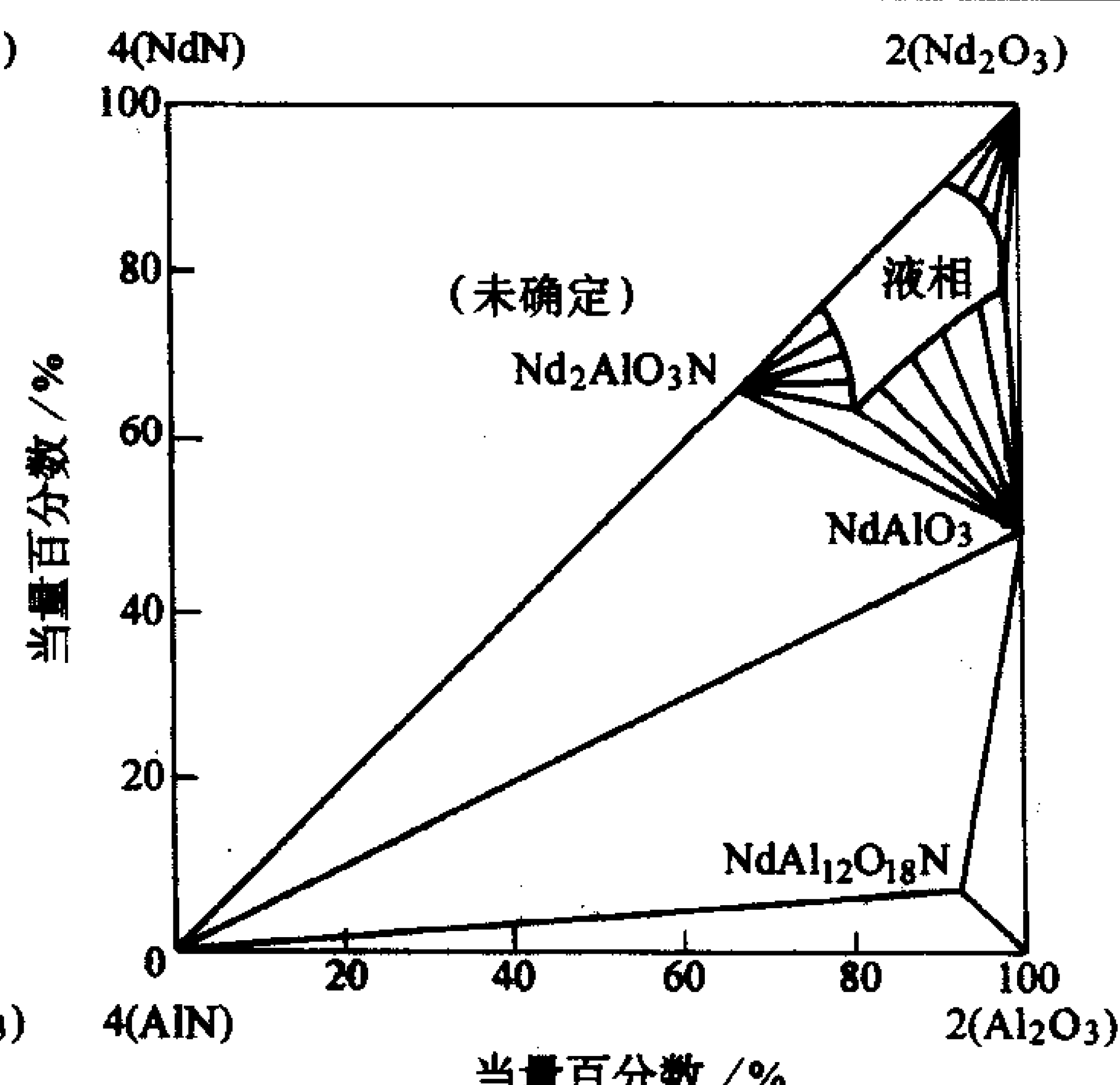
在Si-Al-O-N系统的富AlN区（见图2.4-4b）高温生成一系列具有纤维锌矿结构的固溶体，称为sialon多型体或AlN多型体。随着温度的提高，由于Al_2O_3的Al—O取代了Si_3N_4的Si—N，这些sialon多型体的组成由AlN-Si_3N_4一侧向AlN-Al_2O_3一边伸展。除了实验未能得到16H之外，表2.4-6列出了该系列sialon多型体的组成范围。当x（Al—O）取代组成中的Si—N时，其反应式可表示如下。

表2.4-6 sialon-多型体的组成

多型体	取代原子数（x）	阳离子:阴离子比	分子式
8H	5	4/5	$Si_{6-x}Al_{2+x}O_xN_{10-x}$
15R	4～5	5/6	$Si_{6-x}Al_{4+x}O_xN_{12-x}$
12H	4.5～6	6/7	$Si_{6-x}Al_{6+x}O_xN_{14-x}$
21R	4.5～6	7/8	$Si_{6-x}Al_{8+x}O_xN_{16-x}$
27R	4～6	9/10	$Si_{6-x}Al_{10+x}O_xN_{20-x}$
2H$^{\delta}$	（2）～6	11/12	$Si_{6-x}Al_{16+x}O_xN_{24-x}$

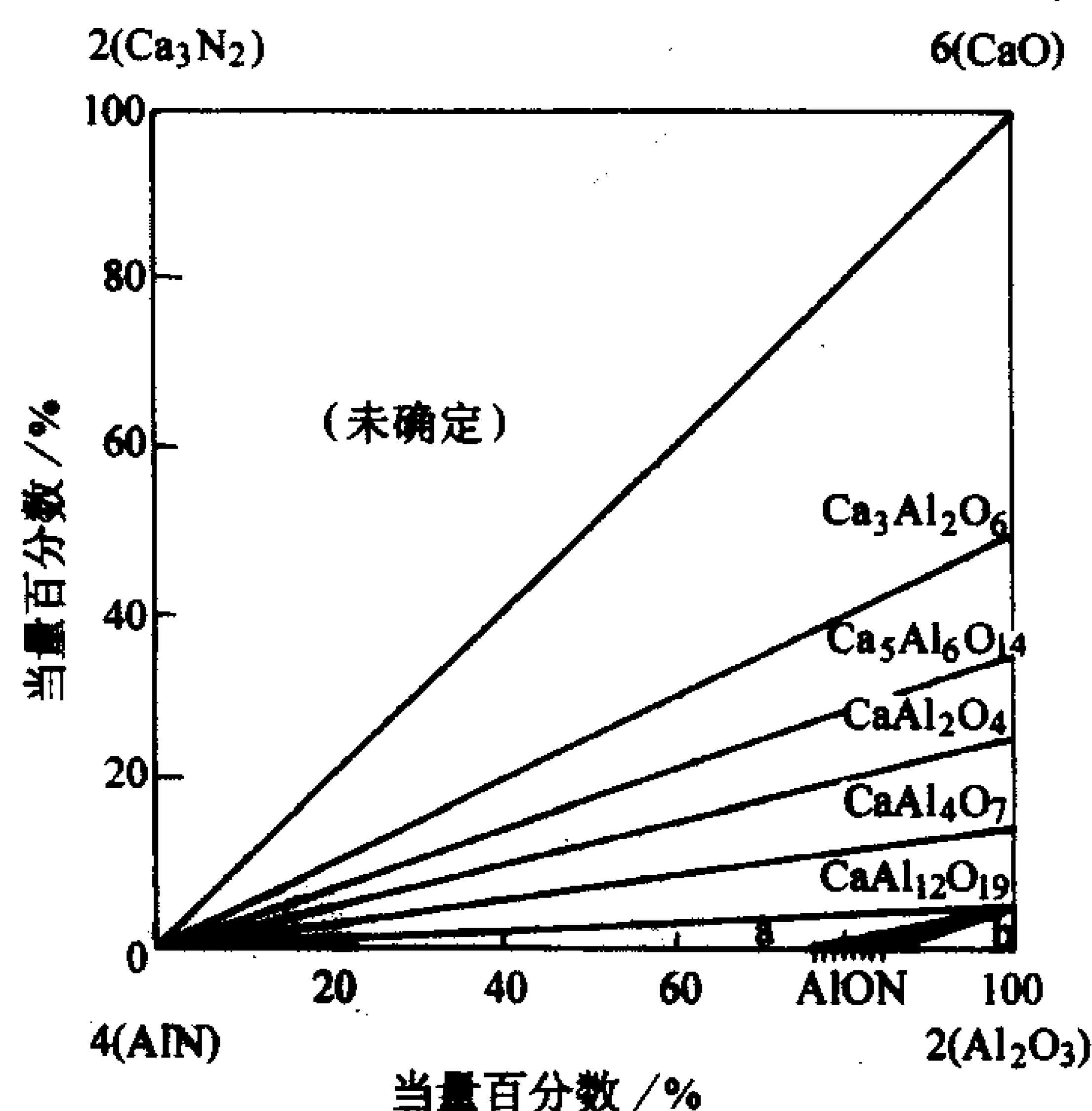


(a) 亚固相图

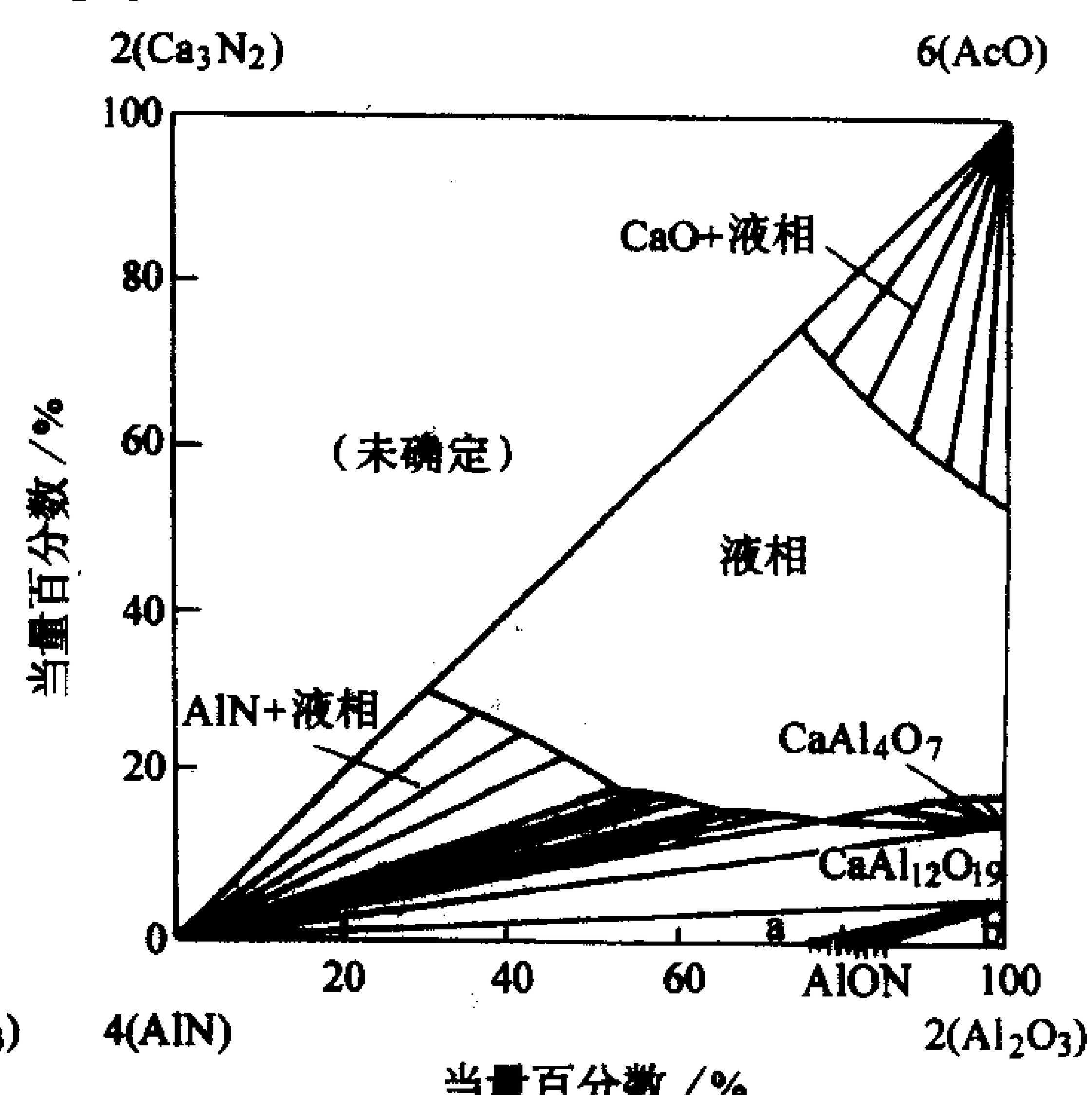


(b) 1700°C 等温截面

图2.4-15 AlN-Al_2O_3-Nd_2O_3三元系统相关系

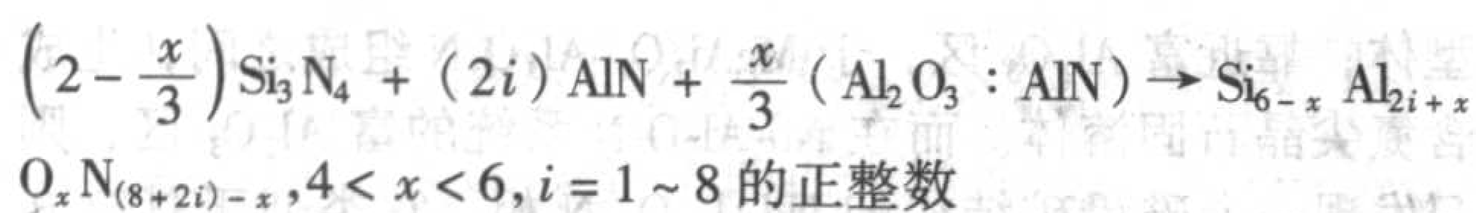


(a) 亚固相图



(b) 1700°C 等温截面

图2.4-16 AlN-Al_2O_3-CaO系统相关系



$\left(2-\frac{x}{3}\right)Si_3N_4+(2i)AlN+\frac{x}{3}(Al_2O_3:AlN)\rightarrow Si_{6-x}Al_{2i+x}O_xN_{(8+2i)-x}$，$4<x<6$，$i=1\sim8$ 的正整数

显然，随着 Al—O 取代 Si—N，组成向 Al_2O_3-AlN 二元组成线位移。而 Al_2O_3-AlN 二元系统的富 AlN 区，则是在高温时生成许多 AlN 多型体的组成区（见图 2.4-17）。

同 SiC 多型体一样，AlN 多型体也有两种不同组成的结构系列：六方（nH）和斜方（nR）多型体。它们分别用拉

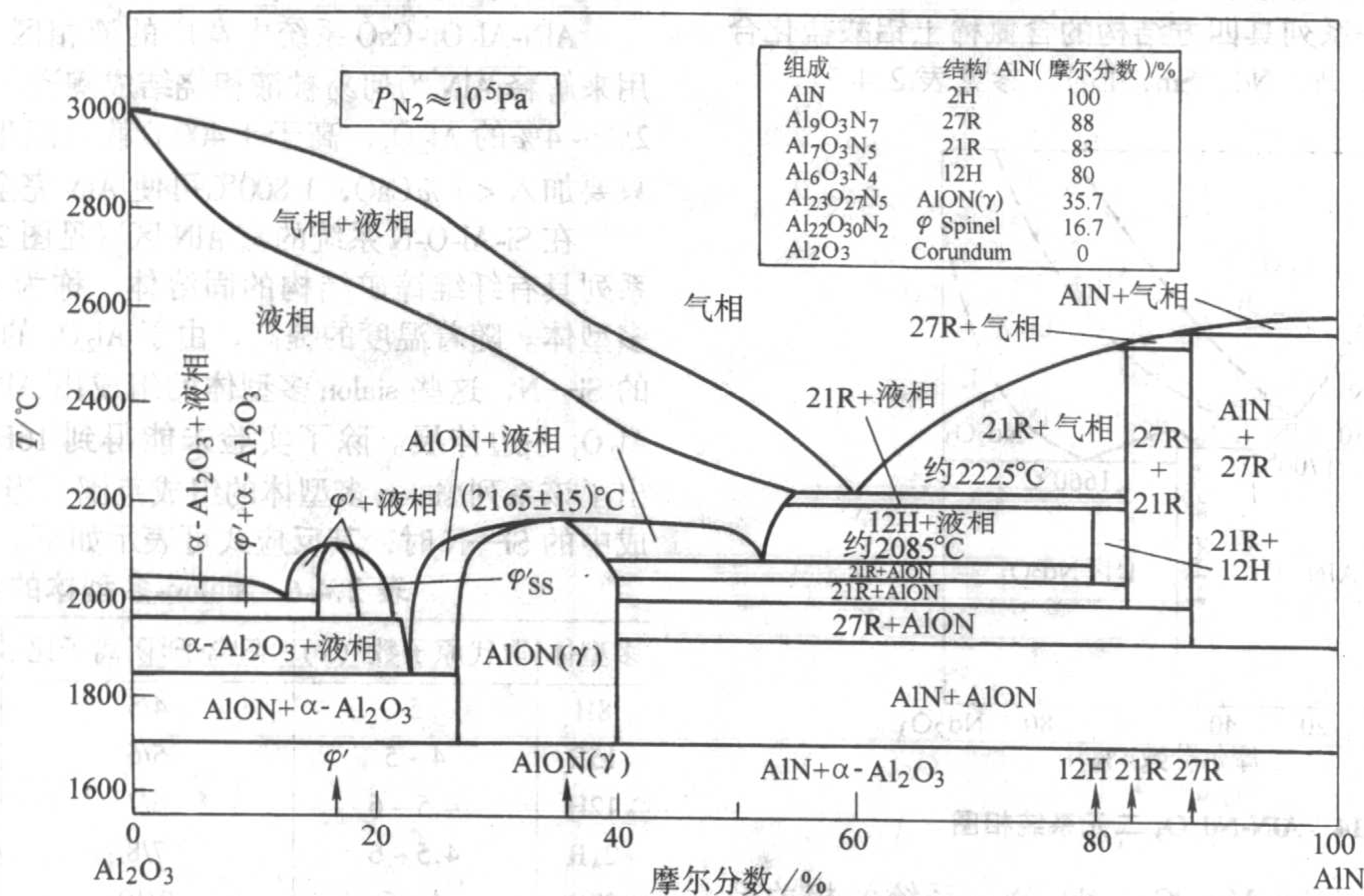


图 2.4-17 Al_2O_3-AlN 二元系统相图

姆斯德尔（R.S.Ramsdell）符号 nH 和 nR 表示。n 代表单位晶胞中的原子层数目。对于 nH 多型体，每单位晶胞由两个结构基块组成，每个基块包含 n/2 原子层；nR 多型体由三个基块组成，每个基块包含 n/3 原子层。如 12H 多型体，表示单位晶胞由 n = 12 层（Si，Al）/（O，N）原子层所组成，每 6 层原子层形成一个基块，共含有两个堆垛形式不同的基块。15R 多型体表示单位晶胞由 15 层原子层所组成，每 5 层原子层形成一个基块，共含有三个堆垛方式不同的基块。基块中的原子层可有两种组成形式。如 15R 可有 $4MX+MX_2$（五个金属 5M 原子层）或是 $3MX+MX_2$（五个非金属 5X 原子层）。密度测定结果认为是前一种组成形式。由于 Al—O 取代 Si—N 要带进去 O，故在 sialon 多型体中，部分 Al 具有 6 配位。如图 2.4-18 所示为 8H 和 15R 多型体的原子排列于（110）面的投影。表 2.4-7 列出了 sialon 多型体的晶胞尺寸。随着组成远离 AlN，即多型体的“拉姆斯德尔”数减小，面间距（d 值）增大。显然，很长的 c 轴表明原子层沿 c 轴交替、重复延伸，从而往往生长长柱状的晶体结构。

表 2.4-7 sialon-多型体的晶胞常数

多型体	阳离子：阴离子比	每基块的层数	a	c	$d=c/n$
8H	4/5	4	2.988	23.02	2.88
15R	5/6	5	3.010	41.81	2.79
12H	6/7	6	3.029	32.91	2.74
21R	7/8	7	3.048	57.19	2.72
27R	9/10	9	3.059	71.98	2.67
$2H^\delta$	11/12	11	3.079	5.30	2.65
2H	1/1	1	3.114	4.986	2.49

有别于其他 sialon，AlN 多型体是以 AlN 纤维锌矿结构为基而生成的 sialon 固溶体，故也被称为“alsion”（阿尔逊）固溶体。Be 和 Mg 也能进入多型体结构，分别生成 Besion 多型体和 Mgsion 多型体。在 Si_3N_4-SiO_2-BeO-Be_3N_2 系统的富 Be_3N_2 区（见图 2.4-19），除了有像 sialon 多型体那么多种的 Besion 多型体外，还可生成 4H 和 9R Besion 多型体。而 Mgsion 多型体则只有 6H、8H 和 12H 三个。此外 Mg 还能生成 21R、16H 和 27R 的 Al-Mg-O-N 多型体。

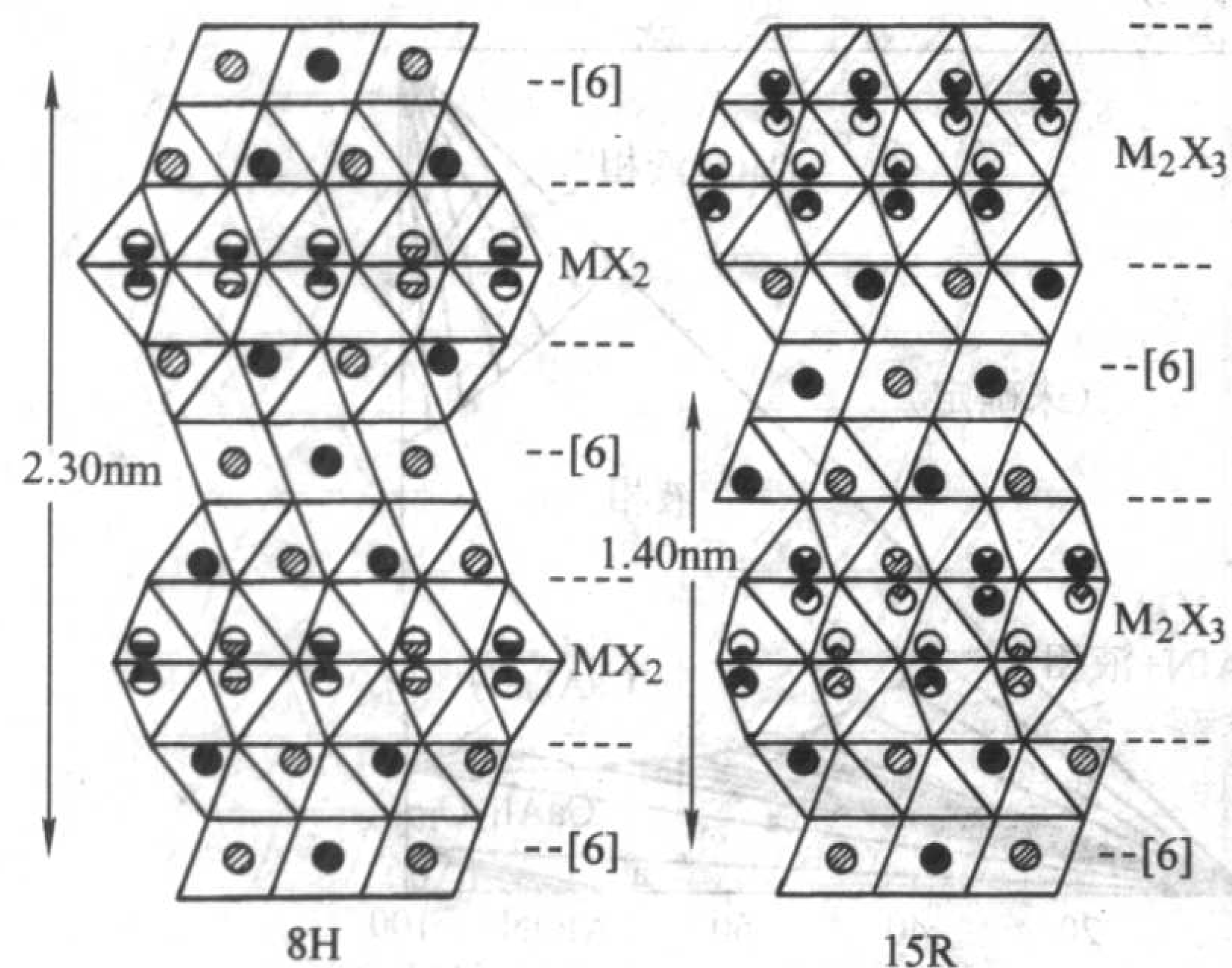


图 2.4-18 8H 和 15R 多型体的原子排列于（110）面的投影

圆球为金属原子（M）；带斜影线的圆球处于纸面上半高度位置；线交角点为非金属原子（X）

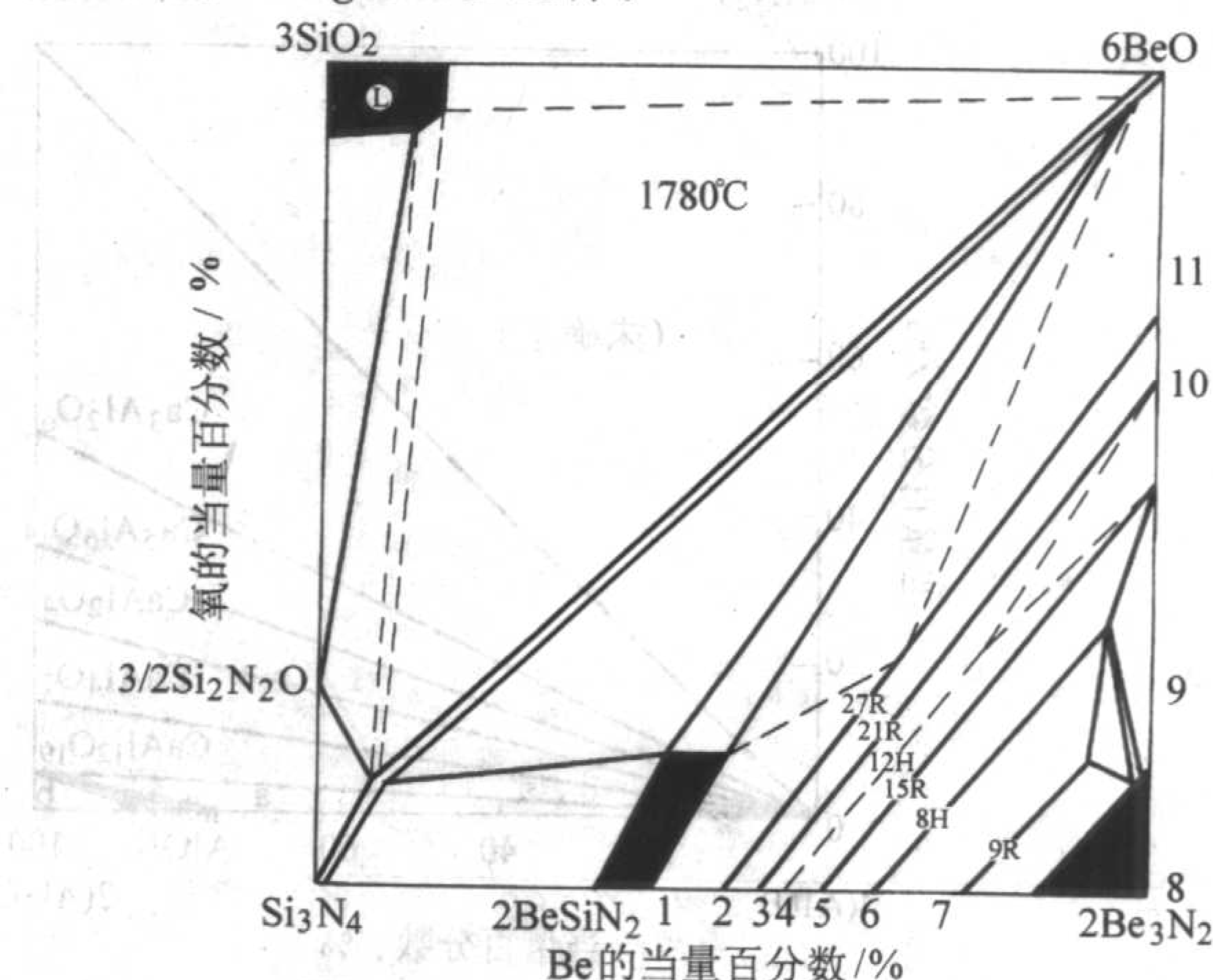


图 2.4-19 Si_3N_4-SiO_2-BeO-Be_3N_2 系统 1 780℃的相关系图

AlN 多型体与 β-sialon 和 α-sialon 相邻而共存。由于 AlN 多型体的纤维状结构，常被用于 sialon 陶瓷中作为补强增韧第二相，制成 sialon 复相陶瓷（multiphase ceramics）或复合材料（composites）。

2 氮化硅为基的陶瓷系统高温物理化学相平衡

前面已经介绍了氮化硅及其含氮硅酸盐的结晶化学。这里着重介绍氮化硅为基的陶瓷系统高温物理化学相平衡。在介绍氮化硅为基系统的高温相平衡关系时，需要考虑它们的某些物化特性。

① Si_3N_4 为强共价性化合物，其化学键（Si—N）的离子性仅 0.3。键不易断，使化学反应较难达到平衡，较缓慢，有时甚至难以达到平衡。

② 同许多非氧化物一样，氮化硅没有一致熔点，其全分解温度为 1 900℃。在普通氮气气氛下，系统在高于 1 800℃时有明显分解，易导致组成的某些变化。

③ 作为原材料的氮化硅粉，再纯也难免含有微量氧。随温度升高，在 Si_3N_4 颗粒表面，它首先以 SiO_2 形式同系统中的其他组元化合物进行反应，生成液相或新物相，并促使 Si_3N_4 进入反应。这样，最终生成的新物相有时是以 Si_2N_2O，而非 Si_3N_4，同金属氧化物之间的产物。

④ 作为原始组元的 α-Si_3N_4 高温时要相变，由 α 晶型转变为 β 晶型。它可能通过液相进行"溶解再析出"来完成，或直接通过固－液相反应生成其他新物相。

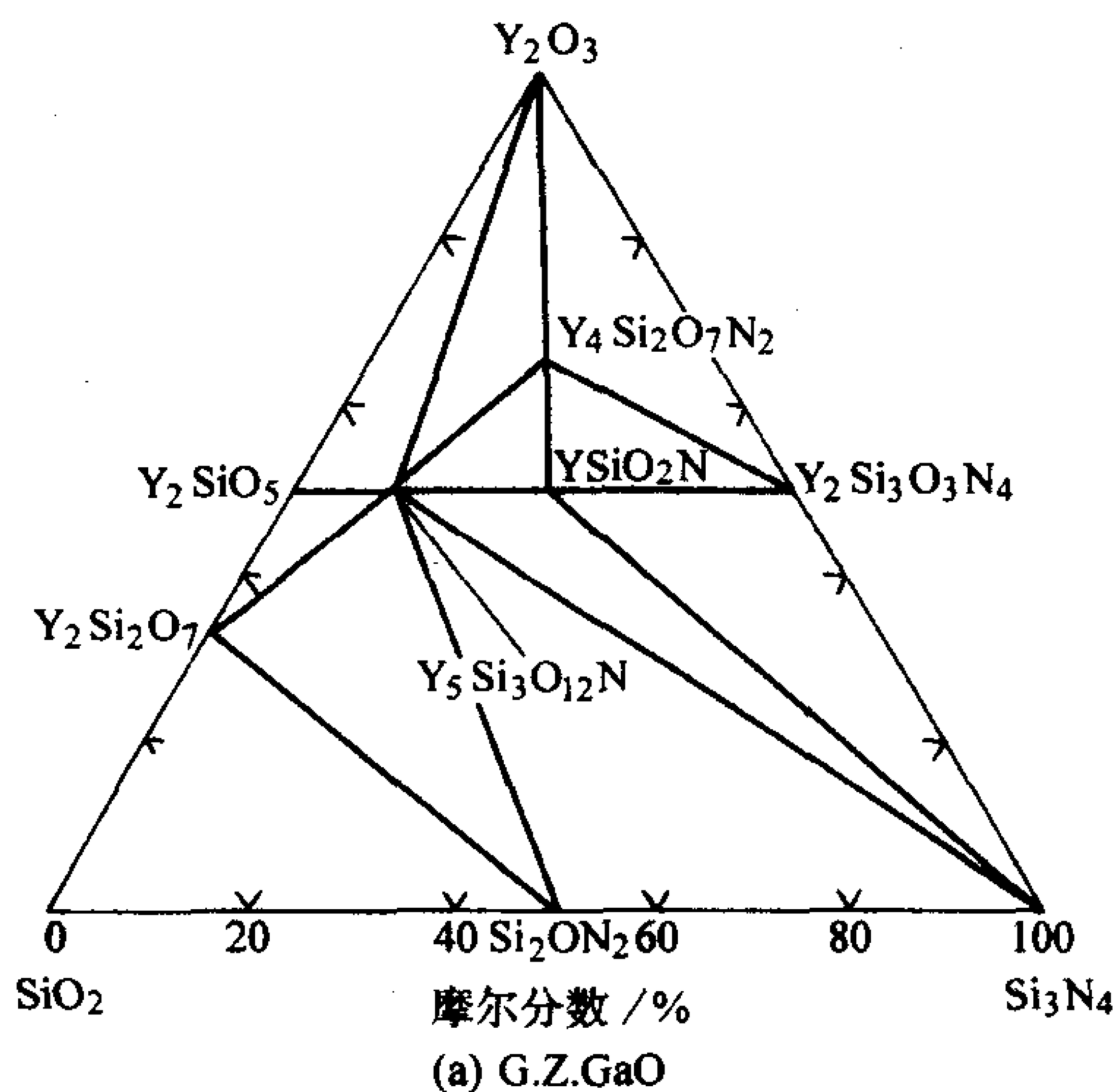
综上所述，氮化硅为基的氮陶瓷系统高温反应是颇为复杂的，也较难以达到真正的化学平衡。一般以作为原料的 α-Si_3N_4 经高温反应后完全消耗掉，作为反应完全或达到平衡的判别依据。这似乎是有些牵强，因为 α-Si_3N_4 的消失，往往并不意味着反应的最终完成或完全达到平衡。有时也以延长高温处理时间，不再有新物相产生或组成变化作为物理化学平衡的判断依据。所以，作为这类高温相平衡的研究结果——相图，也常称为"高温行为图"（behavior diagram），因为它反映了在某特定的高温条件下的行为状态。许多"亚固相图"（subsolidus diagram），因不考虑液相，尤其是少量的晶界相，只图示固态物相之间的相容性关系，也多属于高温行为图。此外，还有根据一定的实验数据，进行合理的推测而提出的相图，称之为"推测相图"（tentative diagram）。而对于一些难以通过实验做出相图的系统，根据自由能平衡方程和不足的实验数据，通过计算机运算而绘制的相图，称为"计算相图"（calculated diagram）。尽管如此，所有这些都构成了含氮硅酸盐和硅铝酸盐领域丰富的学术内容，它们都具有实际而重要的参考价值。

2.1 M-Si-O-N 系统

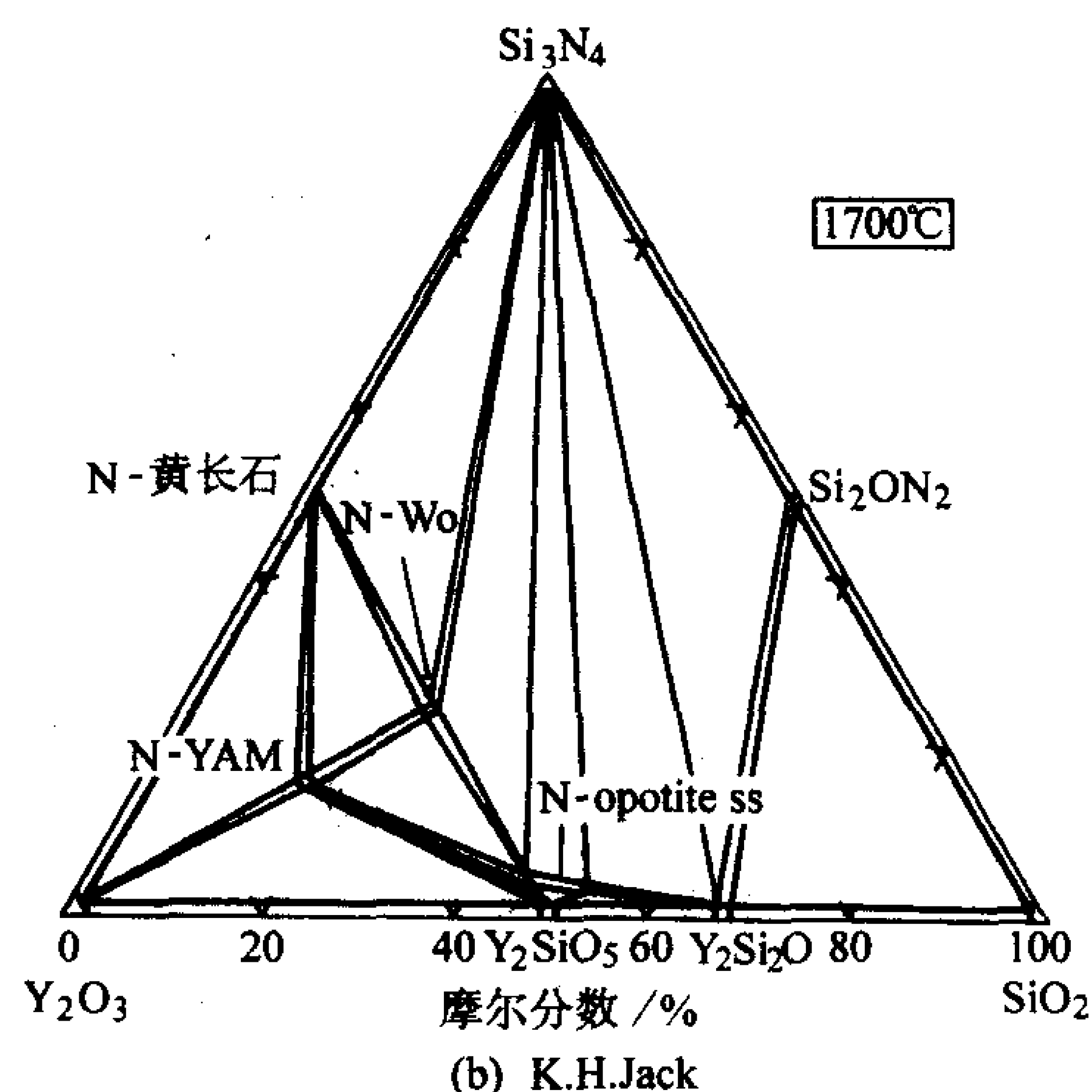
(1) Si_3N_4-SiO_2-M_2O_3（M 为 Y，La，和 Ce）系统

前面已叙述过，高温下 Si_3N_4 颗粒表面的微量 SiO_2 必然首先参与化学反应。为此，人们把 SiO_2 也扩大作为一个组元，与其他金属氧化物和氮化硅构成多元系统进行研究。钇（Y）、镧（La）、铈（Ce）的氧化物为高熔点的碱性氧化物，它们可生成一些稀土硅酸盐。预计这些系统也可生成一些含氮硅酸盐化合物。

Si_3N_4-SiO_2-Y_2O_3 三元系统的亚固相关系如图 2.4-20 所示。系统中存在着四个含氮硅酸盐化合物：$Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$（俗称 M 相，四方黄长石），$2Y_2O_3 \cdot Si_2N_2O$（J 相，单斜钻石），$Y_2O_3 \cdot Si_2N_2O$（K 相，六方硅灰石）和 $Y_5(SiO_4)_3N$（H 相，六方磷灰石，即 $5Y_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot Si_2N_2O$）。有趣的是，J 相和 K 相都有其对应的钇铝酸盐：$2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$（YAM）和 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$（YAP），但未发现与 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 对应的含氮石榴石。Al_2O_3 和 Si_2N_2O 都具有阳离子/阴离子 = 2/3 的比例，这应是 Y_2O_3 或其他三价稀土氧化物能与它们生成彼此对应相似的一些化合物的原因。



(a) G.Z.GaO



(b) K.H.Jack

图 2.4-20 Si_3N_4-SiO_2-Y_2O_3 三元系统亚固相图

Si_3N_4-SiO_2-La_2O_3 三元系统于 1 700℃的等温面如图 2.4-21 所示。在此系统中也鉴定出四个含氮镧硅酸盐化合物。除了不存在黄长石相以外，其他三种化合物同含钇的化合物相对应相似，即 $2La_2O_3 \cdot Si_2N_2O$（单斜钻石）、$La_2O_3 \cdot Si_2N_2O$

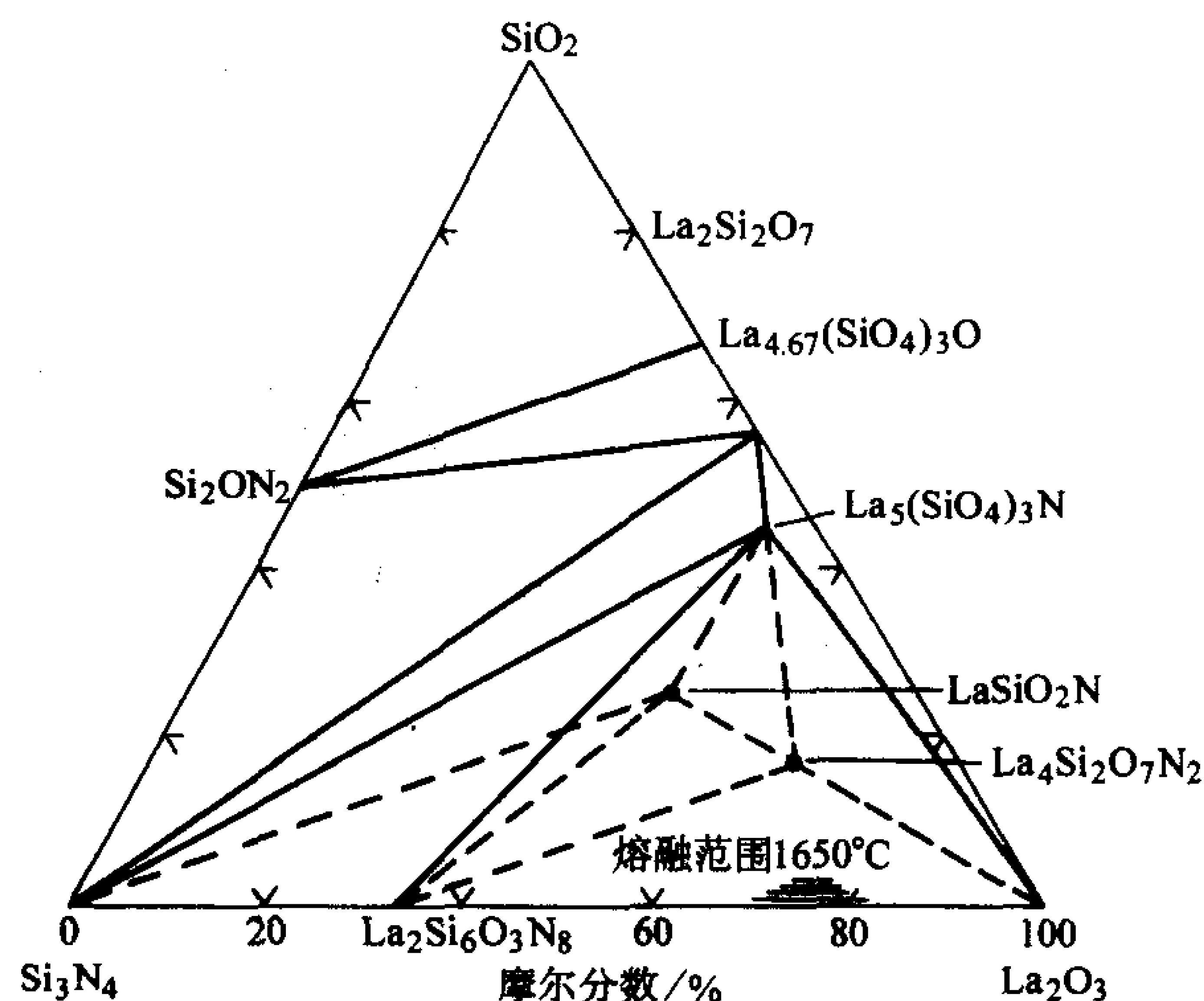


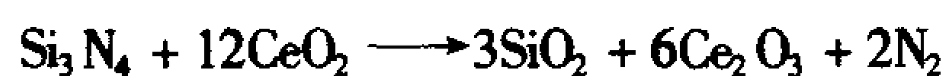
图 2.4-21 Si_3N_4-SiO_2-La_2O_3 三元系统于 1 700℃的等温面

（六方硅灰石）和 $La_5(SiO_4)_3N$（六方镧磷灰石）。该含氮镧磷灰石被认为是由 $La_{4.67}(SiO_4)_3O$ 镧磷灰石中的一个 O 被 N 取代而来的。此系统中鉴定出的第四个晶相为 $La_2O_3 \cdot 2Si_3N_4$（单斜）。此外，在 Si_3N_4-La_2O_3 二元分系统中，约 75%～80% La_2O_3 处，于 1 650℃就已出现液相而形成一个小液相区。

Si_3N_4-SiO_2-Ce_2O_3 系统的亚固相关系同上述两个系统颇为相似，它也生成四个含氮化合物：$Ce_2 \cdot O_3 \cdot Si_3N_4$（四方黄长石）、$2Ce_2 \cdot O_3 \cdot Si_2N_2O$（单斜钻石）、$Ce_2O_3 \cdot Si_2N_2O$（六方硅灰石）和 $Ce_5(SiO_4)_3N$（六方磷灰石）。而 $Ce_2O_3 \cdot 2Si_3N_4$（单斜）的存在尚有争议。值得指出的是，在含 Ce_2O_3 系统相平衡的实验研究中，考虑到 Ce_2O_3 易变价，均采用 CeO_2 来代替 Ce_2O_3 作原料；CeO_2 于约 1 230℃时，与 Si_3N_4 反应而转变为 Ce_2O_3：



$$2SiN_4 + 6CeO_2 \longrightarrow 3Si_2N_2O + 3Ce_2O_3 + N_2$$



$$Si_3N_4 + 12CeO_2 \longrightarrow 3SiO_2 + 6Ce_2O_3 + 2N_2$$

最终仍以 Ce_2O_3 参与高温反应。

在上述三个系统中，形成四个对应相似的含氮稀土（和钇）硅酸盐。了解同类型硅酸盐之间的固溶关系，对混合稀土氧化物在氮陶瓷中的应用有一定意义。为此，Si_3N_4-SiO_2-Y_2O_3-La_2O_3 四元系统的亚固相关系已被研究，分别示于 Si_3N_4-Y_2O_3-La_2O_3 三元系统（见图 2.4-22）和 Si_3N_4-4（YN）-4（LaN）-2（La_2O_3）-2（Y_2O_3）-3（SiO_2）三棱柱系统（见图 2.4-23）中。显然，除 La_2O_3 在钇黄长石中部分固溶以外，其他三个含氮相都形成完全连续固溶体。这种情况与钇和镧相似的稀土特性，以及相对应的含氮相结构的彼此相似，有密切的关系。此外，在富 Si_3N_4 区发现了一个新相：$Y_4La_6Si_{45}O_{15}N_{60}$，其组成接近于 $1.7Y_2O_3 : 3.3La_2O_3 : 15Si_3N_4$ 组成点。此相于 1 550℃开始生成，随着温度升高，生成量增大，但难以获得纯单相。

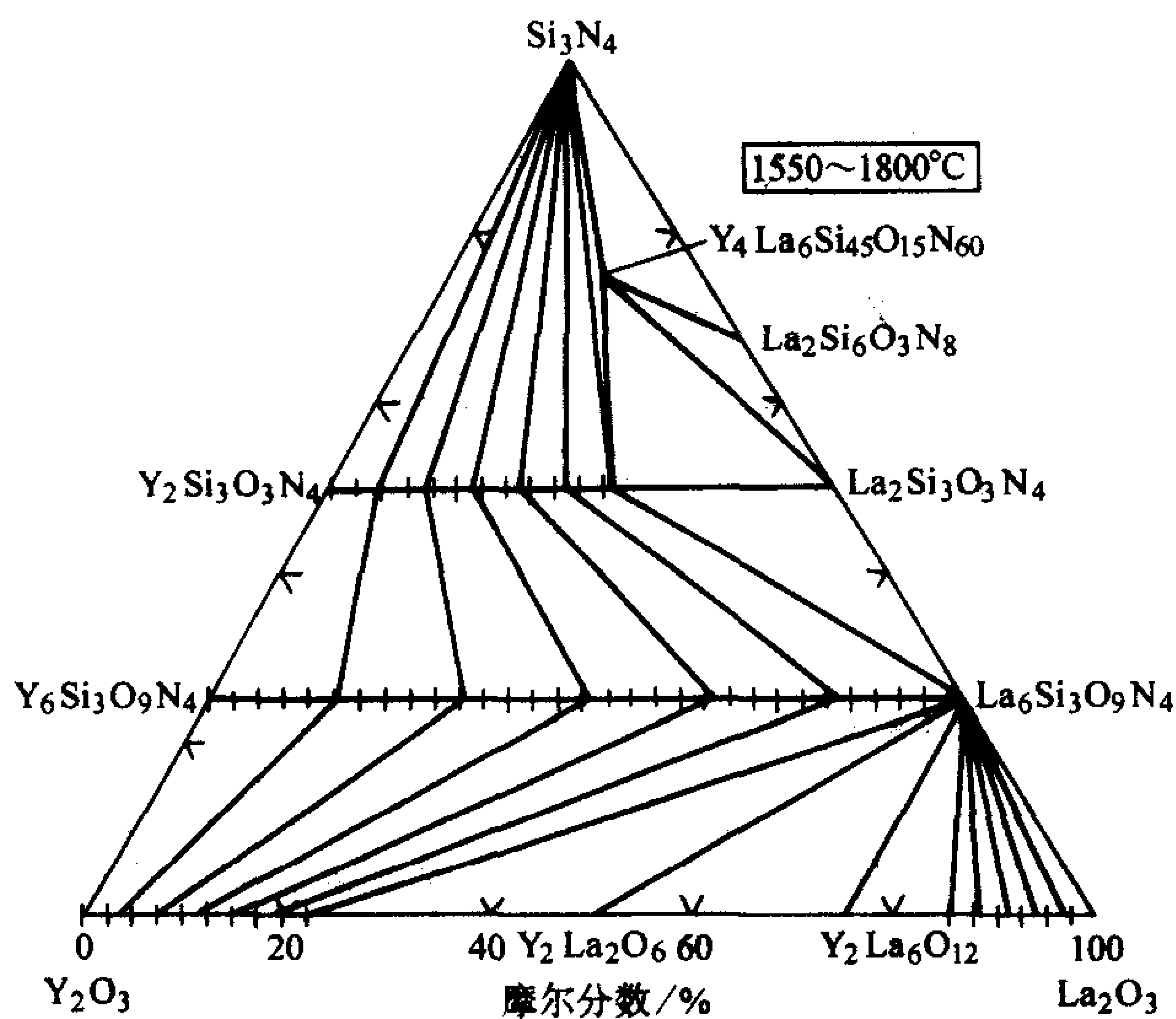


图 2.4-22　Si_3N_4-Y_2O_3-La_2O_3 三元系统亚固相图

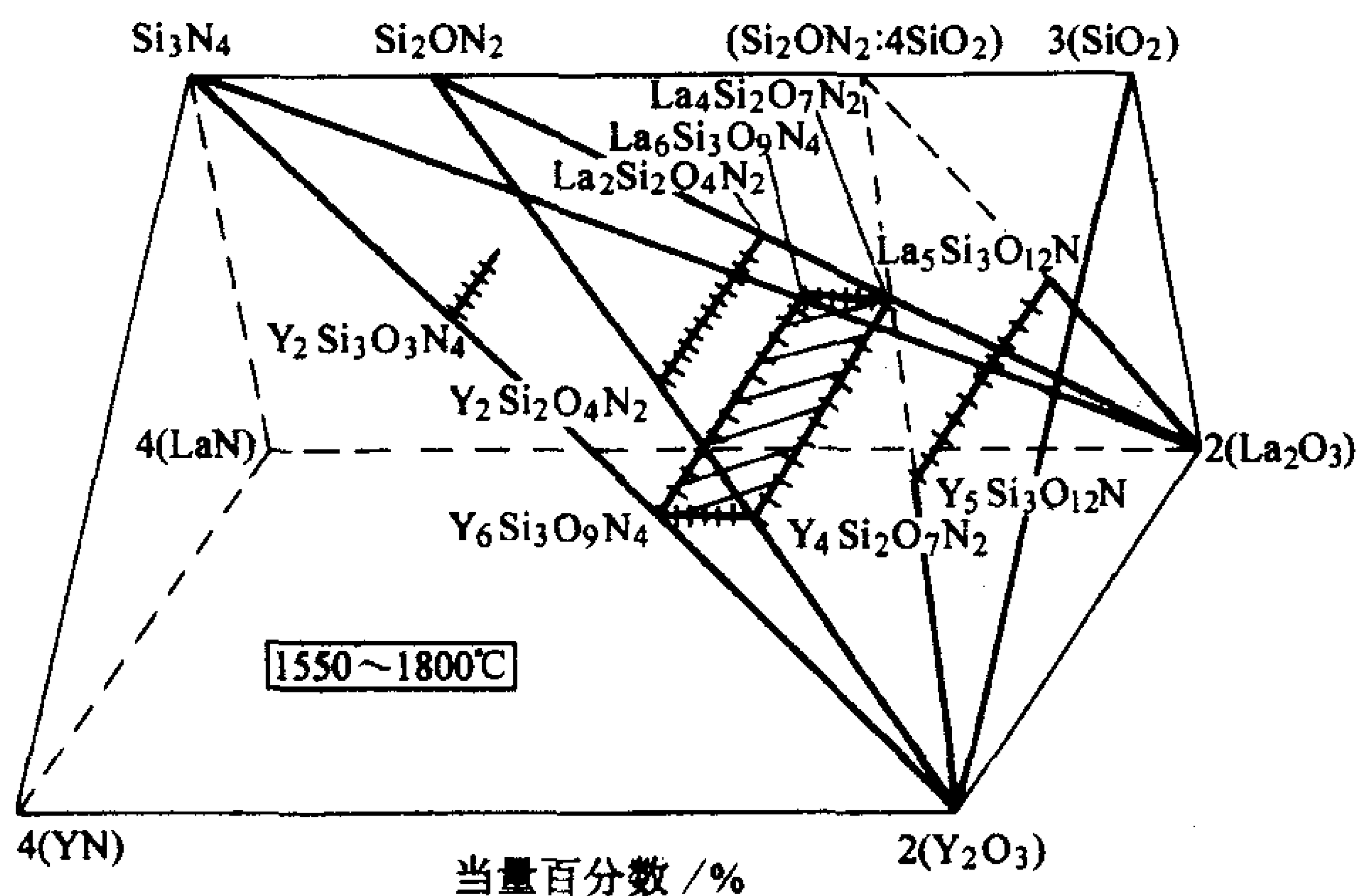


图 2.4-23　Si_3N_4-4(YN)-4(LaN)-2(La_2O_3)-2(Y_2O_3)-3(SiO_2) 三棱柱系统亚固相关系图

（2）Si_3N_4-SiO_2-MO-M_3N_2（M 为 Mg，Ca）系统

Si_3N_4-SiO_2-MgO-Mg_3N_2 系统不生成四元含氮镁硅酸盐，但其相关系颇有争议。图 2.4-24 综合了不同作者对此系统的研究结果。他们之间的主要差别在于：Y. Inomata 和 K. H. Jack 报道了 Mg_2SiO_4-$MgSiN_2$ 连线的存在；F. F. Lange 得出，当样品在 1 700℃热压后，仍然为 Si_3N_4 和 MgO 两相相容，而不反应生成新相，即存在着 Si_3N_4-MgO 连线。R. Müller 的独立研究结果指出，当样品在 1 550℃加热，烧失量低时，得到 Mg_2SiO_4-Mg_3N_2 连线；当烧失量高时，得到 Si_3N_4-MgO 连线。显然，这可能是由于 MgO 的高温挥发，使系统难以达到反应平衡，故容易得出不同的结果。

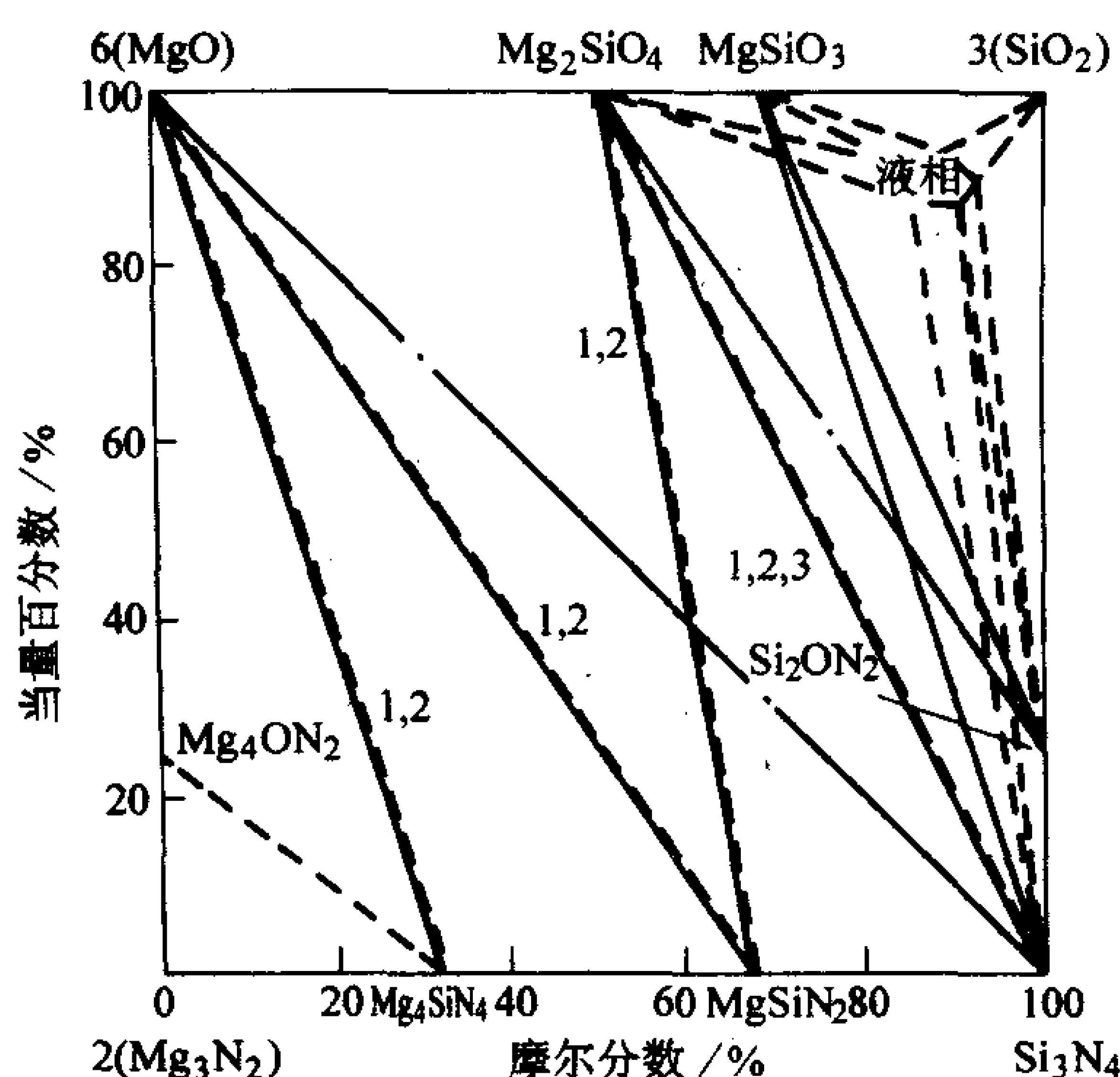


图 2.4-24　Si_3N_4-SiO_2-MgO-Mg_3N_2 系统相关系综合图
1—实线为 Y. Inomata；2—虚线为 K. H. Jack；
3—点划线为 F. F. Lange

Si_3N_4-SiO_2-CaO-Ca_3N_2 系统的相关系没有被完整地研究过，只鉴定了某些钙硅氧氮化合物：$3CaO \cdot Si_2N_2O$（Z 相，立方），它与 $3CaO \cdot Al_2O_3$（立方）可形成连续固溶体；此外，$CaO \cdot Si_2N_2O$，$2CaO \cdot Si_3N_4$ 也被提出，但结构未定。

Si_3N_4-SiO_2-MgO-Mg_3N_2-Ca_3N_2-CaO 三棱柱系统中的部分假亚固相关系表明，Si_3N_4 和 $Si_2N_2O_2$ 都分别同 Mg_2SiO_4、$MgCaSiO_4$ 和 Ca_2SiO_4 三个正硅酸盐无反应，而是一对一共存，即没有发现有五元的含氮镁钙硅酸盐的存在。同时表明，CaO 的加入并不影响含镁系统的相关系。

此外，Mg_2SiO_4 同 Si_3N_4 和 Si_2N_2O 之间的三个低共熔点组成测定结果（%）为：

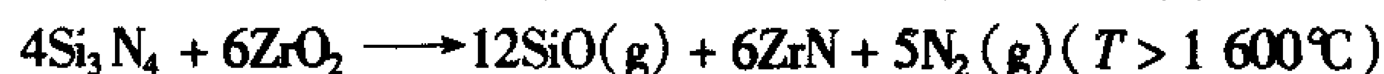
1）二元低共熔点　93Mg_2SiO_4 : 7Si_3N_4，于 1 560℃；
2）二元低共熔点　85Mg_2SiO_4 : 15Si_2N_2O，于 1 525℃；
3）三元低共熔点　82Mg_2SiO_4 : 4Si_3N_4 : 14Si_2N_2O，于 1 515℃。

而 Si_3N_4-SiO_2-MgO-CaO 四元系统平面的最低共熔点组成也被测定为（%）：11Si_3N_4 : 34SiO_2 : 22MgO : 33CaO，于 1 325℃。Si_3N_4-SiO_2-Al_2O_3-AlN-Ca_3N_2-CaO 三棱柱系统的富氧化硅区也被研究，确定了八个四相相容性四面体；发现一个五元化合物 CaO1.33$Al_2O_3$0.67Si_2N_2O（S 相），它是在固相反

应中得到的，与 $CaO2Al_2O_3$ 之间可形成连续固溶体。Si_3N_4-$Ca_2Al_2SiO_7$（钙铝黄长石）-$CaAl_2Si_2O_8$（钙长石）-S 相和 Si_3N_4-β_{60}-S 相-$CaAl_2Si_2O_8$ 四面体，也许可供含氮钙硅铝酸盐材料的组成设计作参考。

(3) Si_3N_4-SiO_2-MO_2-M_3N_4（M 为 Zr 和 Th）系统

在这两个四元系统平面中，除了在边界上的二元分系统中存在的二元化合物，如 Si_2N_2O、$ZrSiO_4$、$ThSi_2N_4$、Th_2ON_2 和 $ThSiO_4$ 之外，没有任何三元或四元含氮金属硅酸盐化合物存在。值得指出的是，在锆系统中出现如下的高温反应：


$$4Si_3N_4 + 6ZrO_2 \longrightarrow 12SiO(g) + 6ZrN + 5N_2(g)\ (T > 1\,600℃)$$


$$8AlN + 6ZrO_2 \longrightarrow 6ZrN + 4Al_2O_3 + N_2(g)\ (T \sim 1\,700℃)$$


$$2SiO_2 + ZrN \longrightarrow ZrO_2 + 2SiO(g) + 0.5N_2(g)\ (T > 1\,400℃)$$

显然，ZrO_2 同 Si_3N_4 和 AlN 反应都要转变成 ZrN。由于锆电价 $Zr^{4+} \rightarrow Zr^{3+}$ 的变化，使系统伴随着气相的产生，尤其在 Si_3N_4-$Si_2N_2O_2$-ZrO_2 三角区中的组成更是如此。这种高温分解反应，使 SiO 和 N_2 挥发流失，而不利于 Si_3N_4 的烧结致密化。

2.2　M-Si-Al-O-N 系统

(1) 以 β (M) -sialon 为基的系统

在 M-Si-O-N 系统中，若引入 Al，会使以 Si_3N_4 为基变为以 sialon 为基的陶瓷系统。前面已经叙述过，许多尺寸小的金属 (M) 元素可进入 Si_3N_4 晶格，形成 $\beta\ (M,\ Al,\ Si)_6\ (O,\ N)_8$ 固熔体，其中 M 可以是 Li、Be、Mg、Ga、Ge 等。继 Si-Al-O-N 系统（见图 2.4-4）和 Si-Be-O-N 系统（见图 2.4-19）发表后，含 β′ (Li) 和 β′ (Mg) 的两个 M-Si-Al-O-N 系统相图，也相继被发表。如图 2.4-25 所示为 Si_3N_4-Al_2O_3-Li_2O 假三元系统于 1 550℃ 的等温截面。它示出由 Si_3N_4 向 $LiAl_5O_8$ 尖晶石延伸，生成宽广的锂-sialon [β′(Li)]。它同含氮锂霞石($LiAlSiO_{4-x}N_x$)及 15R 多型体相邻而共存。含 β′ (Mg) 的 Si_3N_4-Al_2O_3-MgO 系统（见图 2.4-26）也显示由 Si_3N_4 向 $MgAl_2O_4$ 尖晶石延伸，生成宽广的镁-sialon。富 Si_3N_4 区存在的一个 β′ (Mg) + α′ (Mg) + 液相三角区，可为液相烧结镁-sialon (β′/α′) 复相陶瓷提供参考依据。

(2) Y-Si-Al-O-N 系统

在 Si-Al-O-N 系统中，若加入一种金属氧化物 (M_xO_y)，则原正四边形的系统平面，就扩大成为以 Jänecke 三棱柱来表示的三维相关系图了。这里的金属 (M) 不进入 sialon 晶格，但可生成某些金属-硅氧氮化合物，它们在系统中与 β-sialon 平衡相处。

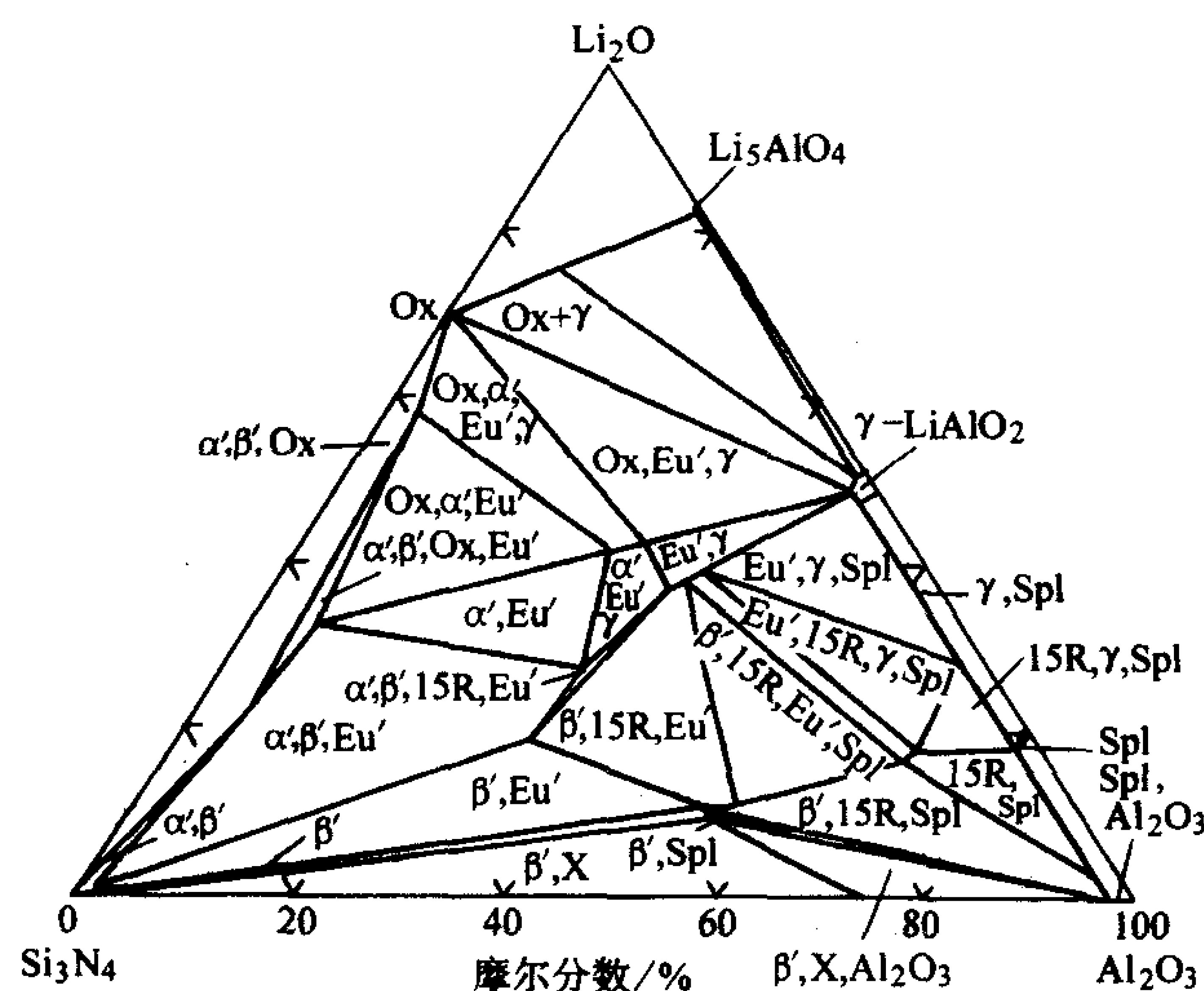


图 2.4-25　Li-Si-Al-O-N 系统中 Li_2O-Si_3N_4-Al_2O_3 假三元系统于 1 550℃的等温面

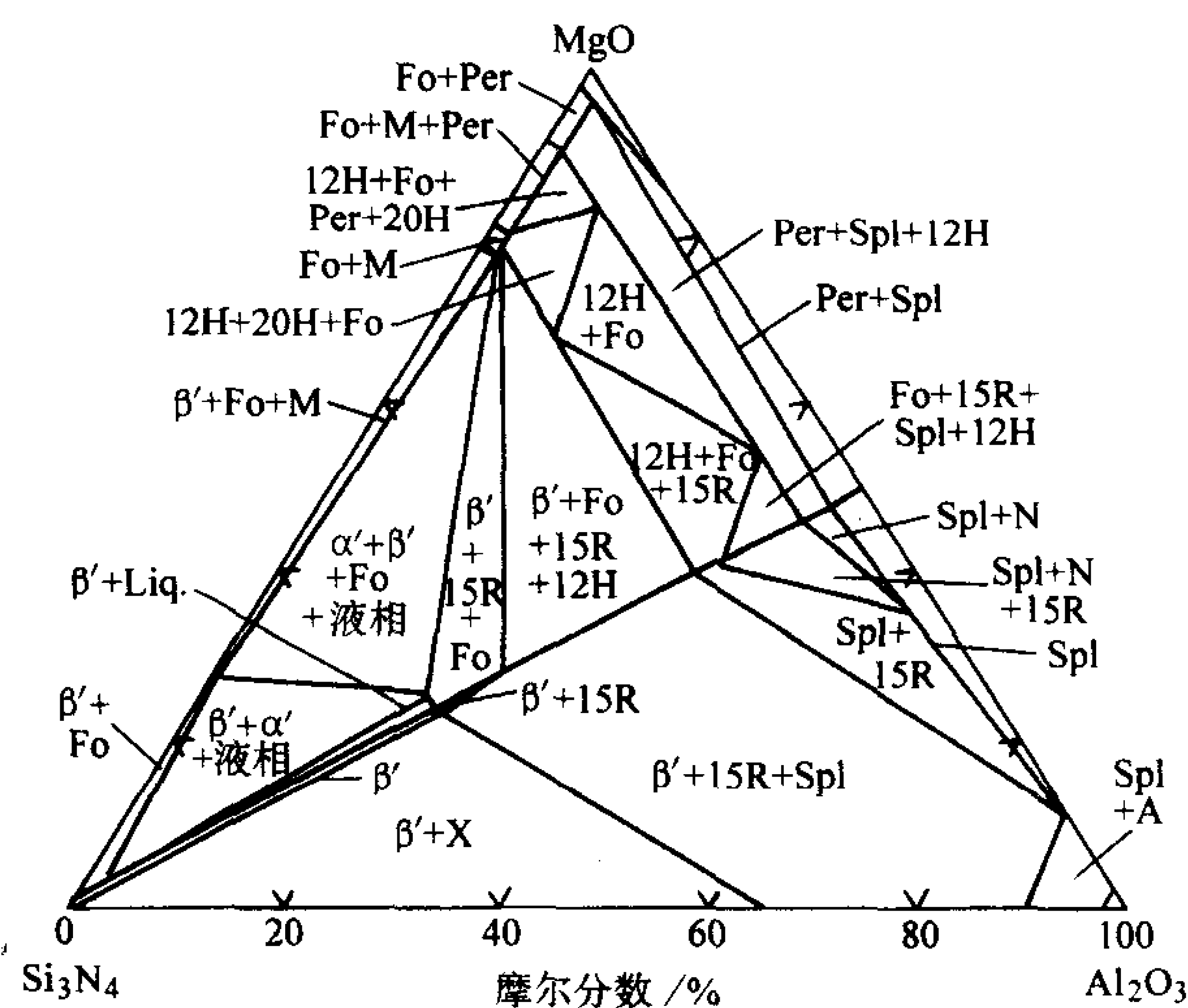


图 2.4-26　Mg-Si-Al-O-N 系统中 MgO-Si_3N_4-Al_2O_3 假三元系统于 1 800℃的等温面

Y_2O_3 是最经常被选择作为氮陶瓷助烧结剂的，故对此系统的研究有其实用意义。Y-Si-Al-O-N 系统的亚固相关系可由 Jänecke 三棱柱图（见图 2.4-27）窥见。除了在三棱柱边线的二元系统、面上的三元系统（三角形）和四元系统（四边形）中，早已知道的许多物相之外，唯一伸入三棱柱体内的五元物相是在 $2Y_2O_3 \cdot Si_2N_2O$-$2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 组成之间形成的单斜 J 相连续固溶体 (YAM′)（见图 2.4-28）。由三棱柱的九条边、两个三角端面和三个四边形上存在的众多物相，向三棱柱体内相互连接，可形成许多四相相容性四面体。现已确定，此 Y-Si-Al-O-N 系统存在总数为 68 个四相相容性四面体。在三棱柱上半部的富氮系统 Si_3N_4-AlN-YN-Y_2O_3 中，原认为存在四个二元氮化物，即 Si_3N_4-YN 系中的 YSi_3N_5 (1∶1)、$Y_2Si_3N_6$ (1∶2)、$Y_6Si_3N_{10}$ (1∶6) 和 Y_2O_3-YN 系中的 Y_3O_3N (1∶1)。然而后来的实验只鉴定出了 $Y_2Si_3N_6$ 和 Y_3O_3N。它们分别同系统内的其他物相形成了 7 个四相相容性四面体。其余 61 个四相相容性四面体，是在三棱柱下半部的富氧系统 Si_3N_4-AlN-Al_2O_3-SiO_2-Y_2O_3 中形成的。相容性四面体有如此之多，与同一系列 sialon 多型体的存在不无关系。其中，β'_{10}-α′ (Y) -AlN (12H) -YAG 等某些相容性四面体（见图 2.4-29）对 sialon 陶瓷的组成设计和制造具有参考意义。

(3) R-Si-Al-O-N 系统相关系和含氮稀土黄长石 M (R) 及其固溶体 M′ (R)

由于许多稀土氧化物 (R_2O_3) 的物化特性同 Y_2O_3 颇为相似，故含稀土的 sialon 三棱柱系统的亚固相关系，也同样相似、同样复杂。例如，R 为 Nd 和 Sm 的三棱柱系统，已有四十多个四相相容性四面体被确定。

在 Y-sialon 系统中，除了上节所说的存在一个五元相，即 J′ (Y) 连续固溶体外，其实此前已发现黄长石型相 $Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$（M 相，黄长石）也可被 Al_2O_3 部分取代而形成五元相，即黄长石固溶体 M′ (Y)。而许多含氮稀土黄长石也能生成相似的 M′ (R) 固溶体。由于黄长石相是最靠近 β-sialon 的结晶相，它在 sialon 陶瓷中，最容易伴生而成为第二相或晶界相，故对它的研究颇有实际意义。

含氮稀土黄长石 M (R) 及其固溶体 M′ (R) 已被系统地研究。一系列 M (R) /M′ (R) 及其周围物相之间的平衡关系相图也已被提出。M (R) 和 M′ (R) 除了同 α-sialon 和 β-sialon 及 AlN 多型体共存外，也可同四方的 R_2AlO_3N 和单斜的 J (R) 或其固溶体 J′ (R) 共存。

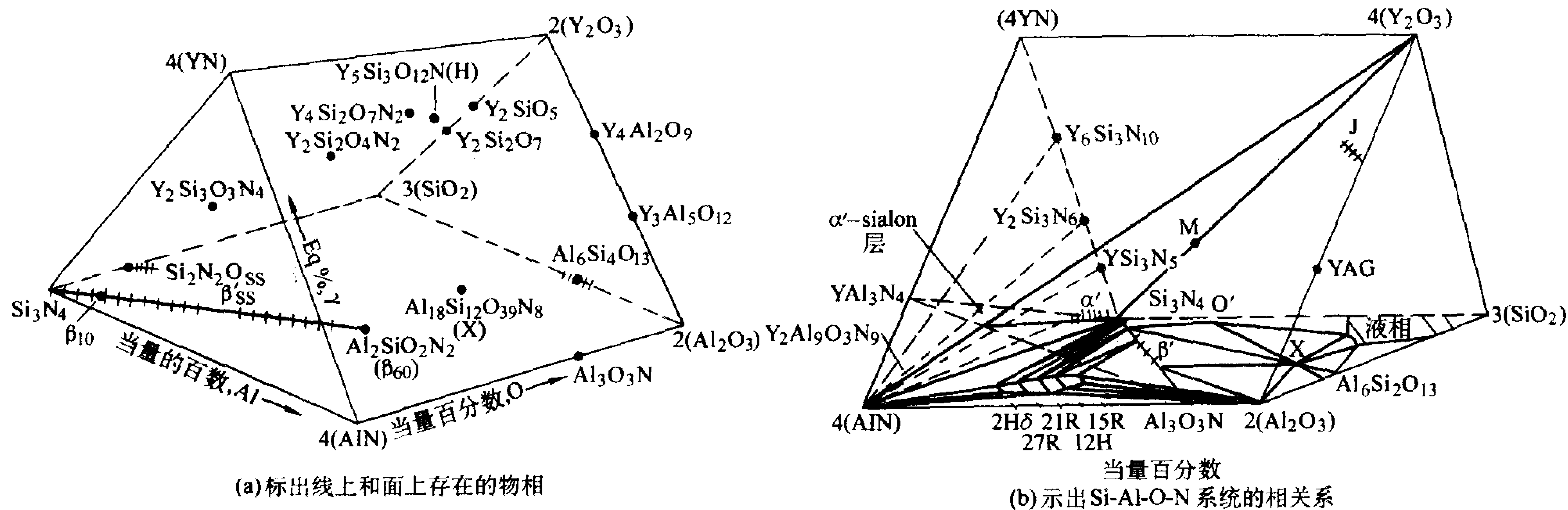


图 2.4-27 Y-Si-Al-O-N 系统的 Jänecke 三棱柱图

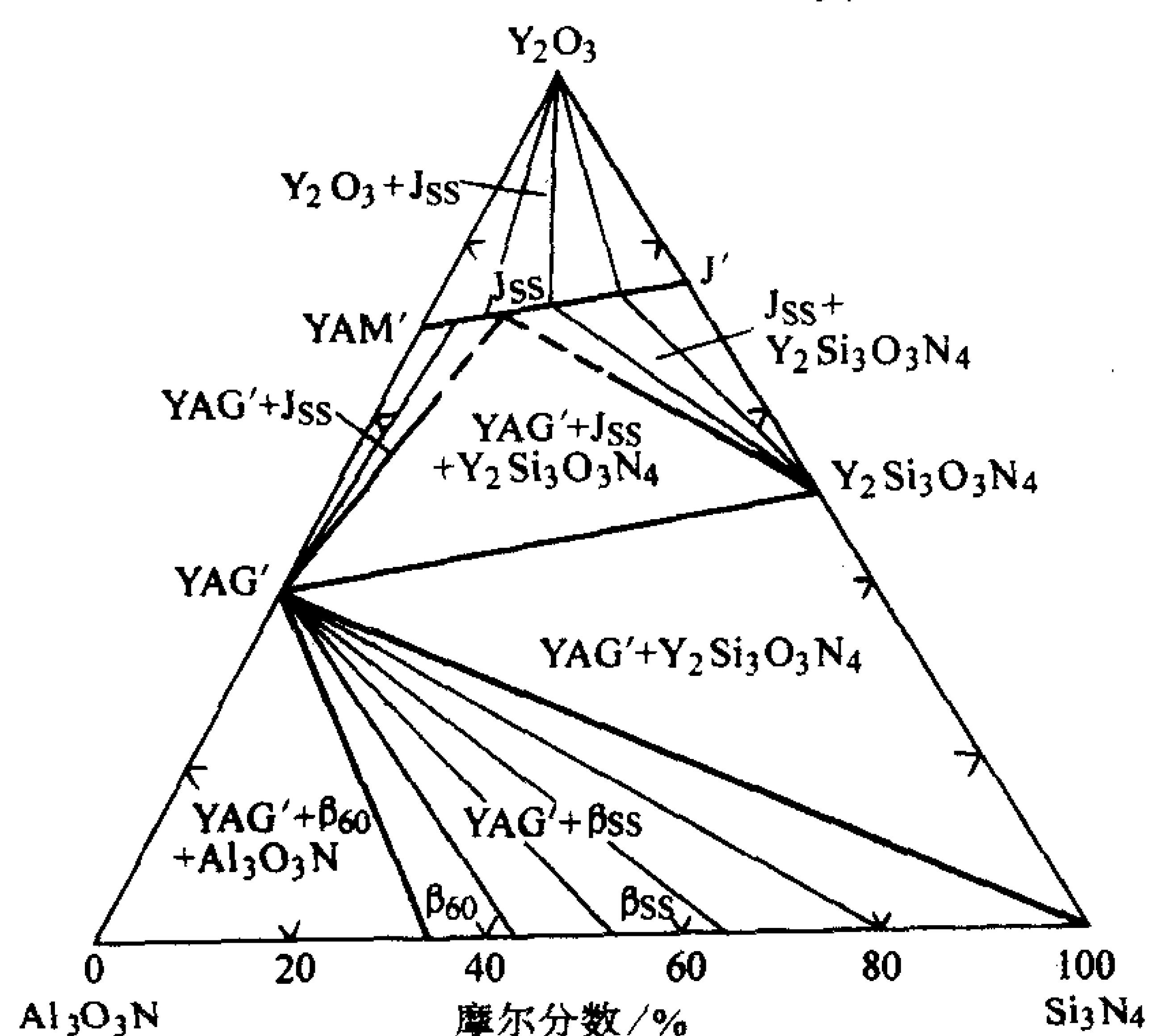


图 2.4-28 Si_3N_4-AlN:Al_2O_3-Y_2O_3 三元系统推测相图

H(磷灰石)—$Y_{10}(SiO_4)_6N_2$; K(钙硅石)—$YSiO_2N$;
M(黄长石)—$Y_2Si_3O_3N_4$; J(铌锆钠石)—$Y_4Si_2O_7N_2$;
Jss—$Y_4Si_2O_7N_2$-$Y_4Al_2O_9$ S S; YAM—$Y_4Al_2O_9$;
YAG—$Y_3Al_5O_{12}$

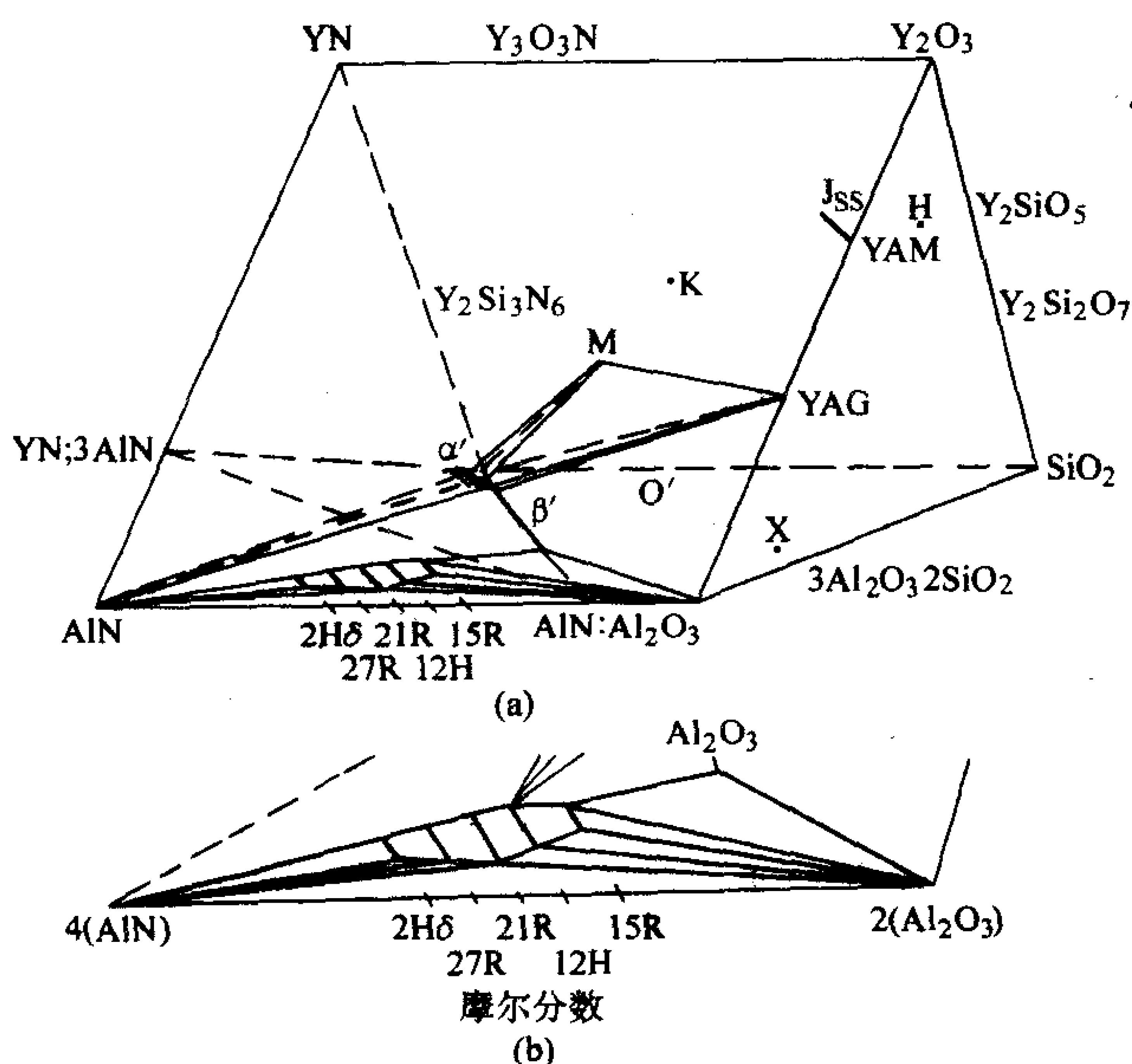


图 2.4-29 在 Y-Si-Al-O-N 系统 Jänecke 三棱柱中的某些相容性四面体

(a) β′-α′与 YAG-M 相形成三个相容性四面体

(b) β'_{10}-α′(Y)-AlN 多型体(12H)-YAG 相容性四面体

含氮稀土黄长石 M(R)的分子式为 $R_2Si_3O_3N_4$。除 La 外，所有三价稀土均可生成此化合物。含氮稀土黄长石固溶体 M′(R)的分子通式为 $R_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$。除了镱(Yb)和镥(Lu)外，其他三价稀土均可形成此固溶体 M′(R)。它们的固溶度随稀土离子半径增大而提高。在黄长石固溶体 M′(R)中，x(Al)的原子取代份数和晶胞大小对稀土离子半径(r)的关系，可由下述关系式表示：

$$a = 0.679\,5 + 0.089\,2r + 0.004\,5x \text{ nm}$$

$$c = 0.412\,1 + 0.087\,4r + 0.003\,3x \text{ nm}$$

式中，r 为 Ahren 的稀土离子半径，nm。

镧(La)原子尺寸过大，不易进入黄长石晶格。然而，只有当 Al—O 取代 Si—N 到 $x=1$ 时，由于晶胞胀大，镧才能进入晶格，生成含氮镧黄长石固溶体 M′(La)，即 $La_2Si_2AlO_4N_3$。与其说它是固溶体，不如说也许是一个具有黄长石结构的有序化合物，其组成可写成 $La_2O_3 \cdot Si_2N_2O \cdot AlN$。

综上所述，R-Si-Al-O-N 系统的相关系依生成含氮稀土黄长石固溶体 M′(R)与否，可分为三类与周围物相形成的不同的相关系(见图 2.4-30)：对于 R = Nd、Sm、Gd、Dy、Er 和 Y，可生成 M(R)及其 M′(R)有限固溶体；对于 R = La，不生成 M(La)，只生成单相 M′(La)；对于 R = Yb 和 Lu，只存在 M(Yb)和 M(Lu)化合物，不生成 M′(Yb)或 M′(Lu)固溶体。

sialon 陶瓷中存在的含氮黄长石相，在高于 1 000℃时易被氧化，而导致陶瓷产品损毁。当 Al—O 部分取代黄长石的 Si—N 后，含氮稀土黄长石 M(R)就形成含铝的含氮稀土黄长石固溶体 M′(R)。M′(R)可看作是 M(R)的氧化型，它改善了含氮黄长石相的抗氧化性。

(4) 以 α-sialon 为基的系统

前面已叙述过，二维 α-sialon 位于 Si_3N_4-AlN:Al_2O_3-M_pN:3AlN(即 β-sialon 线-M_pN:3AlN 组成点)三角平面上。Si_3N_4-4/3(AlN:Al_2O_3)-YN:3AlN 系统于 1 750℃的高温行为图(见图 2.4-7)显示，二维 α(Y)-sialon 与一系列 AlN 多型体的相容性关系。一维 α′(M)远离 AlN 多型体区，故比二维 α′(M)系统的相关系要简单得多。含有一维 α(M)-sialon 的 Si_3N_4-AlN-MqO 三元系统相关系已被发表，其中 M 为 Li、Ca、Mg、Y、Nd、Sm、Gd、Dy、Er 和 Yb。对于低价金属 Li 和 Ca，都有颇宽的固溶度(见图 2.4-31 和图 2.4-32)；对于三价稀土(见图 2.4-33)，其 α′(R)固溶度界限随稀土离子半径减小而增大，Yb 具有最大固溶度 $x=1$(见图 2.4-10)。一维 α′(M)能与 β-Si_3N_4 和 AlN(2H)高温共存。它们在高于 1 700℃又都和液相平衡共存。这提供了通过液相烧结制造 α′(M)、α′(M)/β′或 α′(M)/AlN(2H)复相陶瓷的可能性。

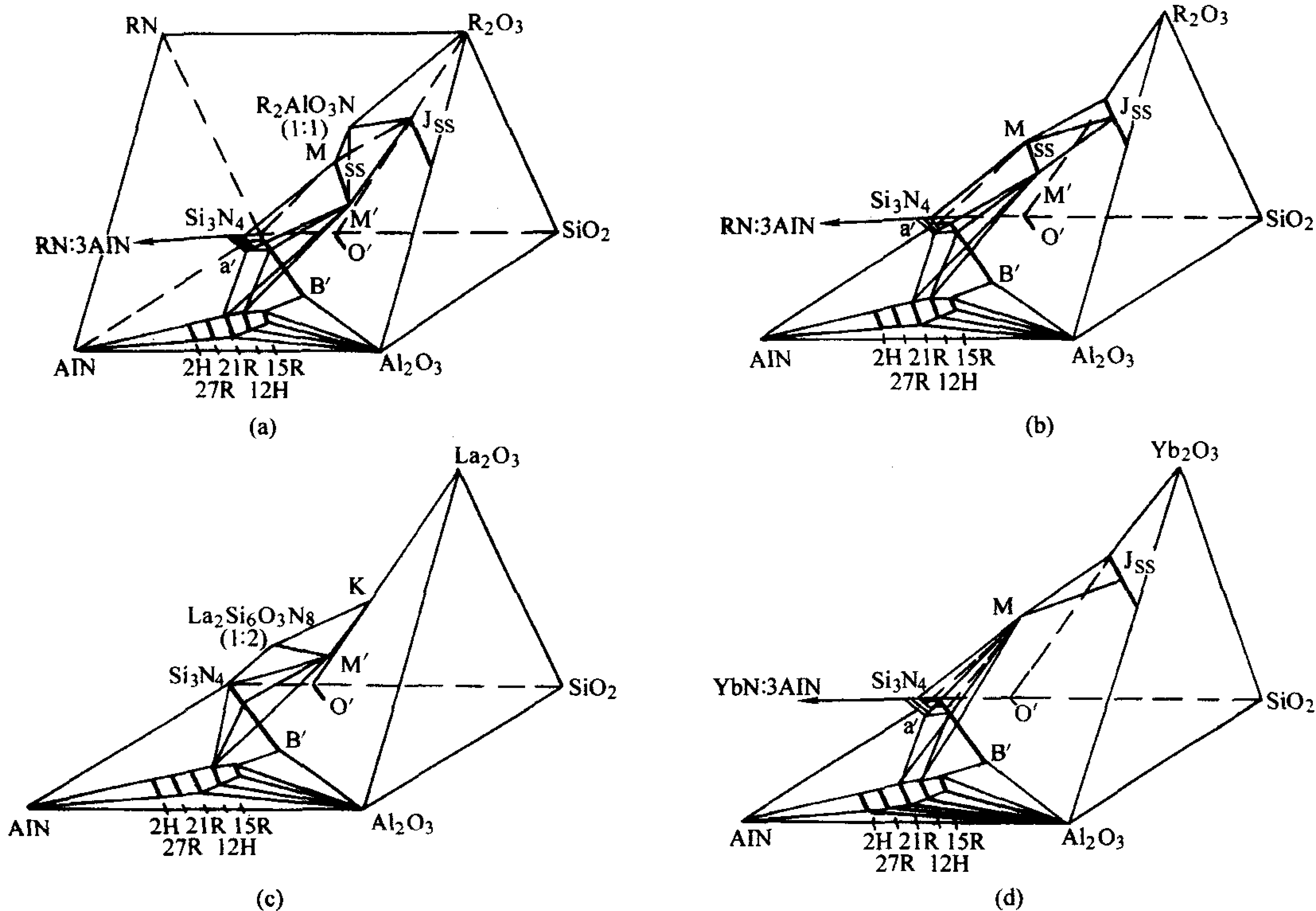


图 2.4-30 R-Si-Al-O-N 系统中 M（R）/M′（R）及其周围物相之间的相平衡关系图

（a）R = Nd、Sm；（b）R = Gd、Dy、Er、Y；（c）M′（La）；（d）M（Yb）

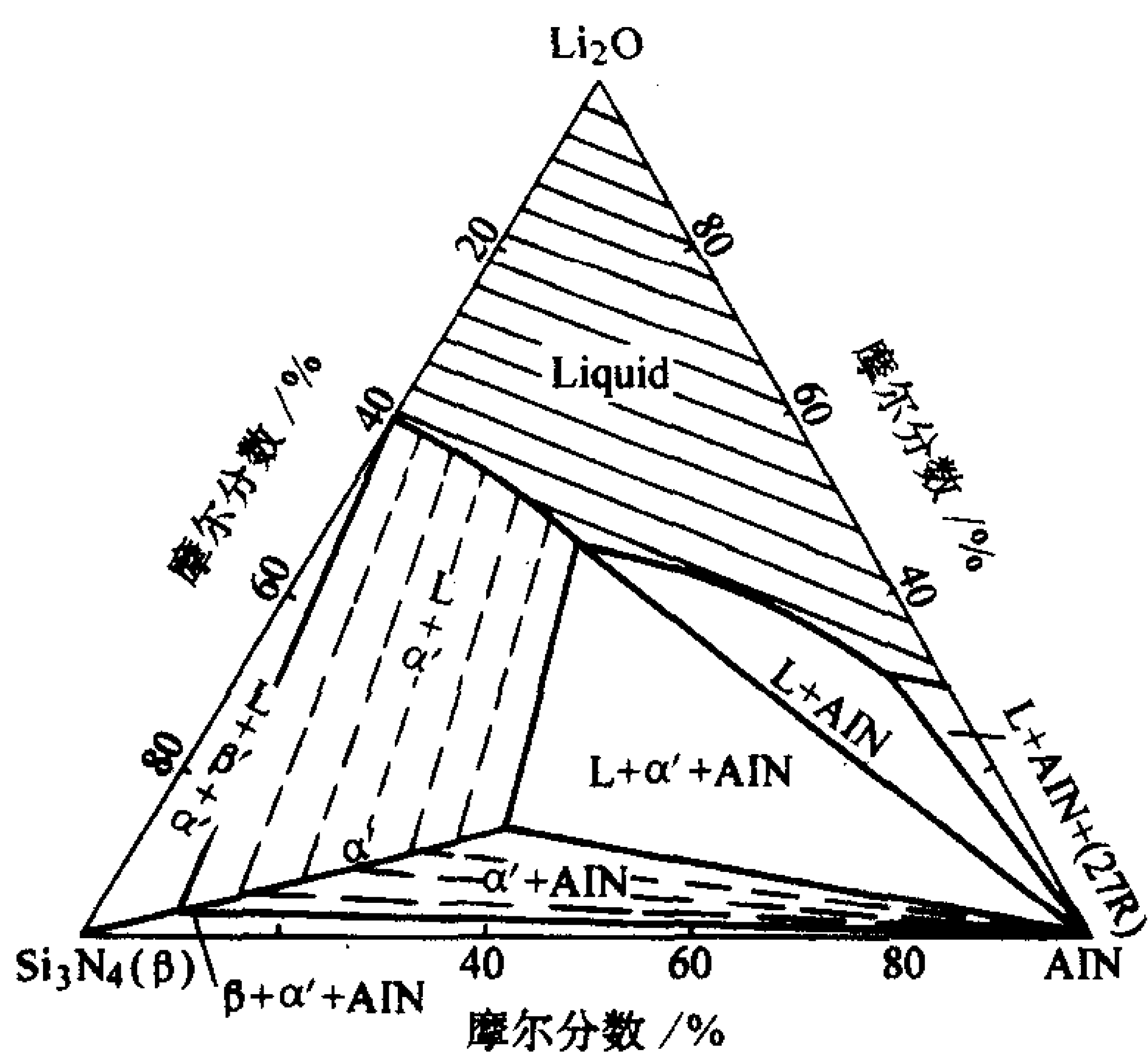


图 2.4-31 Si_3N_4-AlN-Li_2O 系统相关系图

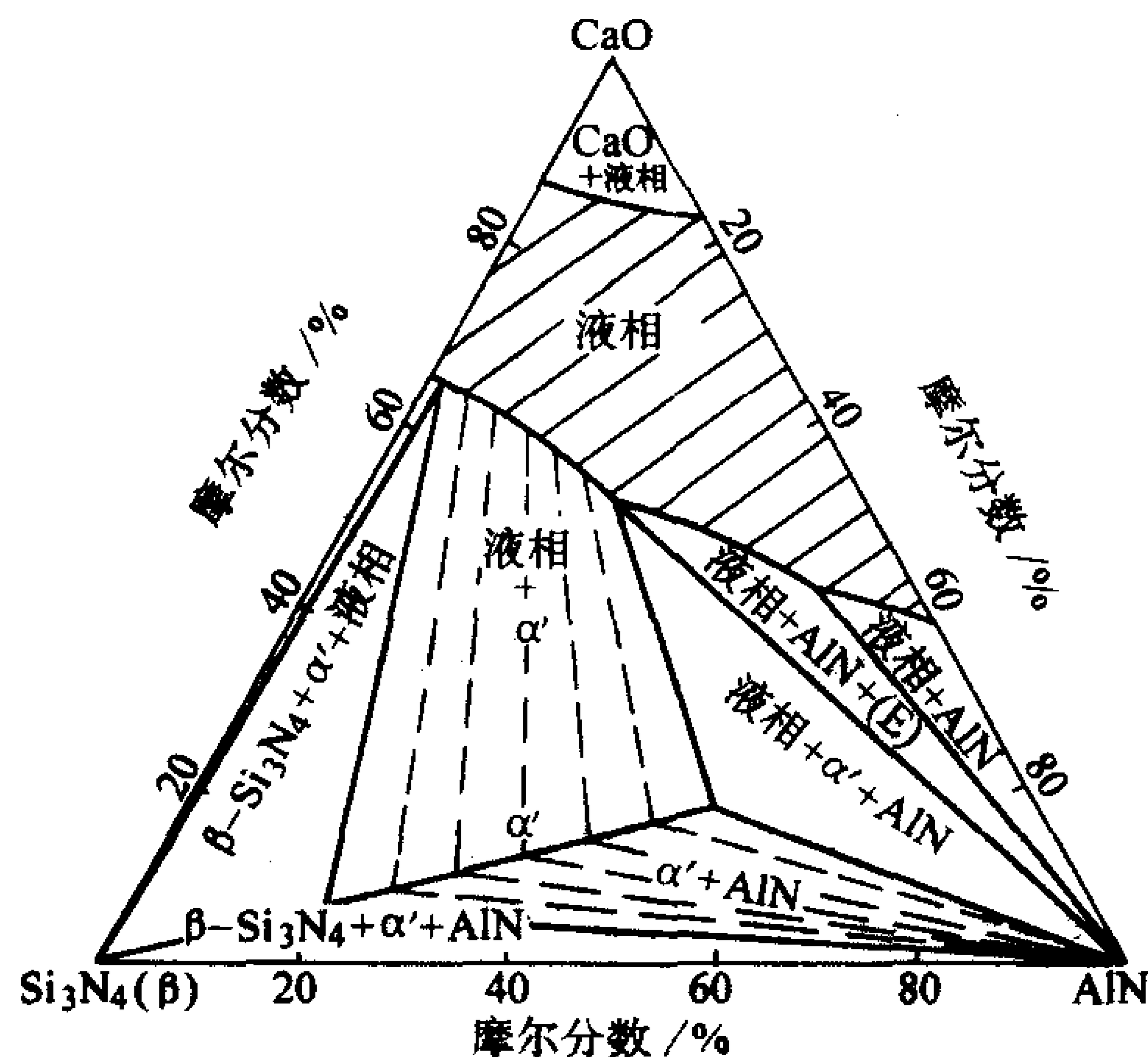


图 2.4-32 Si_3N_4-AlN-CaO 系统于 1 700℃等温截面

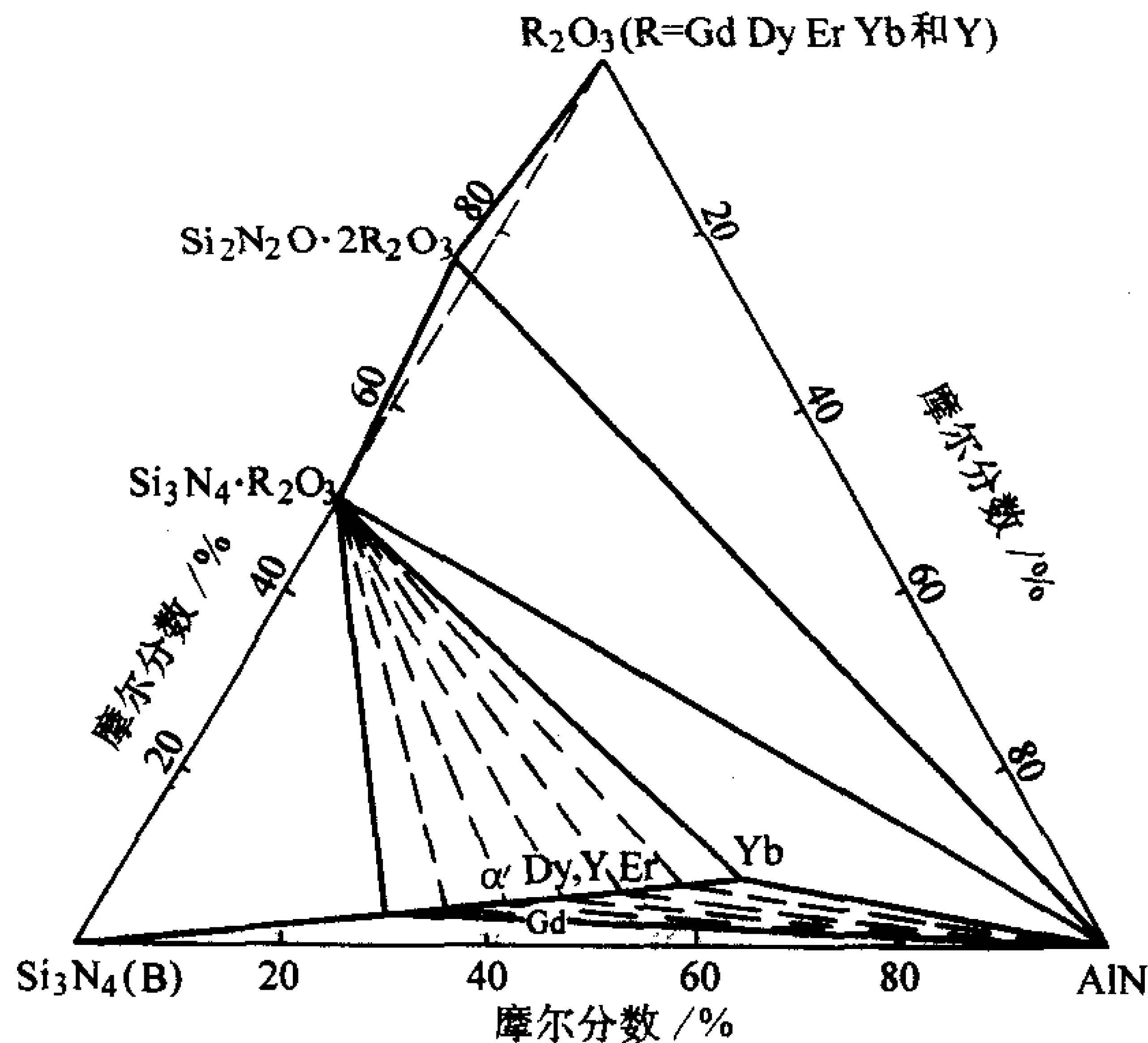


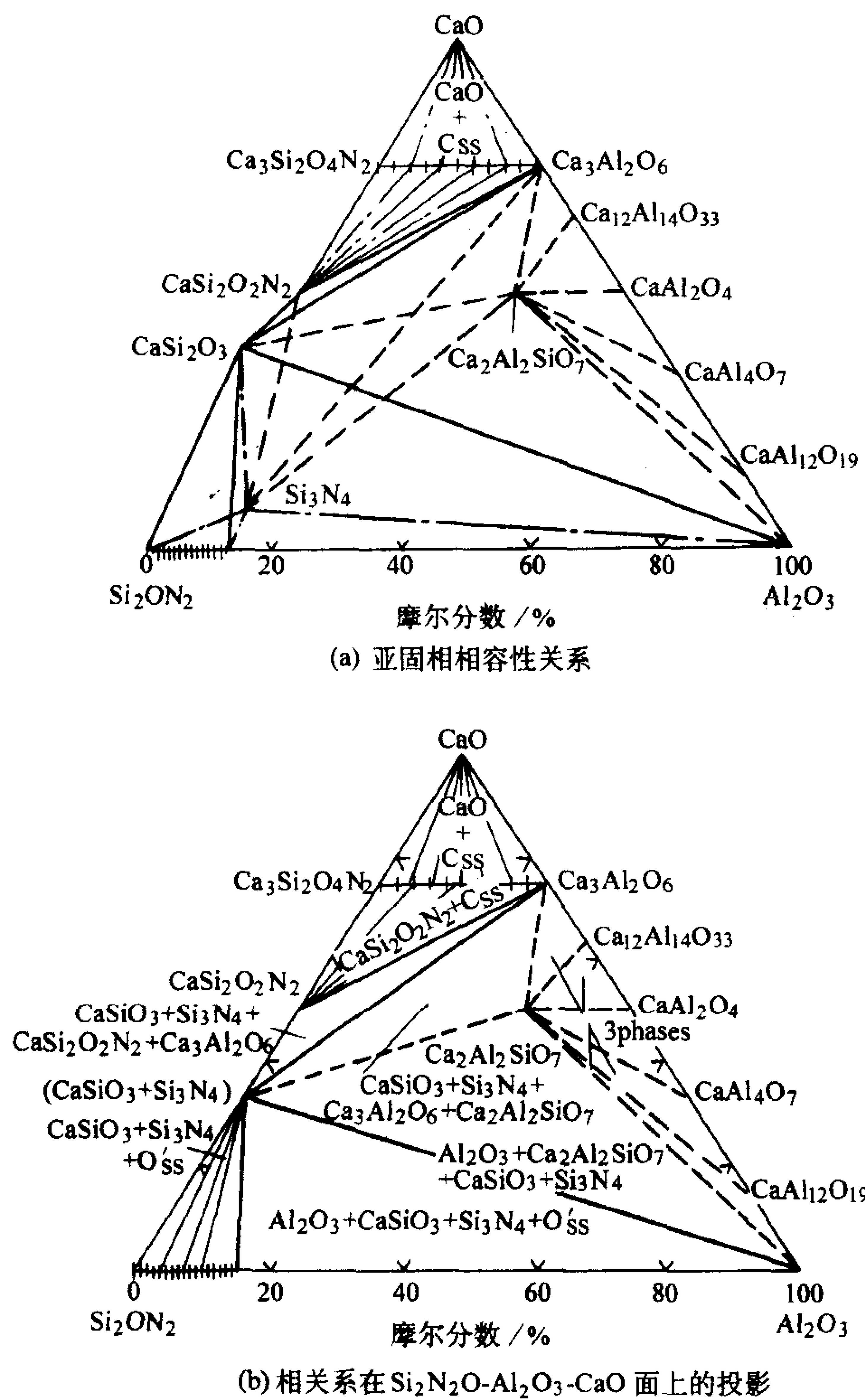
图 2.4-33 Si_3N_4-AlN-Yb_2O_3 系统相关系图

一个例外是含镁 α（Mg）-sialon。沿一维 α-sialon 组成线 Si_3N_4-MgO:3AlN 得不到 α′（Mg）纯单相。它往往同某些氮化铝多型体（8H 或 12H）同时出现。这点的解释除了表明它的特殊的生成动力学外，可能真正的纯 α′（Mg）区偏离一维线向二维面的富氮一边位移。

（5）以 Si_2N_2O 和 O-sialon 为基的系统

前面已说过，当 Al_2O_3 的 Al—O 部分地替代 Si_2N_2O 的 Si—N 后，生成通式为 $Si_{2-x}Al_xO_{1+x}N_{2-x}$（$0\leqslant x\leqslant 0.4$）的 O-sialon 固溶体。由 M-Si-Al-O-N 系统的三棱柱，可截出含 O′（M）的三元系统切面：Si_2N_2O-Al_2O_3-M_xO_y，其中 M = Ca、Mg、La、Y 的三元系统相关系已被研究。结果表明，O′（M）除了同 β-Si_3N_4 或 β-sialon 共存外，还可与含钙系统的 $CaSiO_3$、含镁系统的 $MgAl_2Si_4O_6N_4$（也称 N 相）、含镧系统的 $La_5Si_3O_{12}N$（镧磷灰石）和含钇系统的 $Y_5Si_3O_{12}N$（钇磷

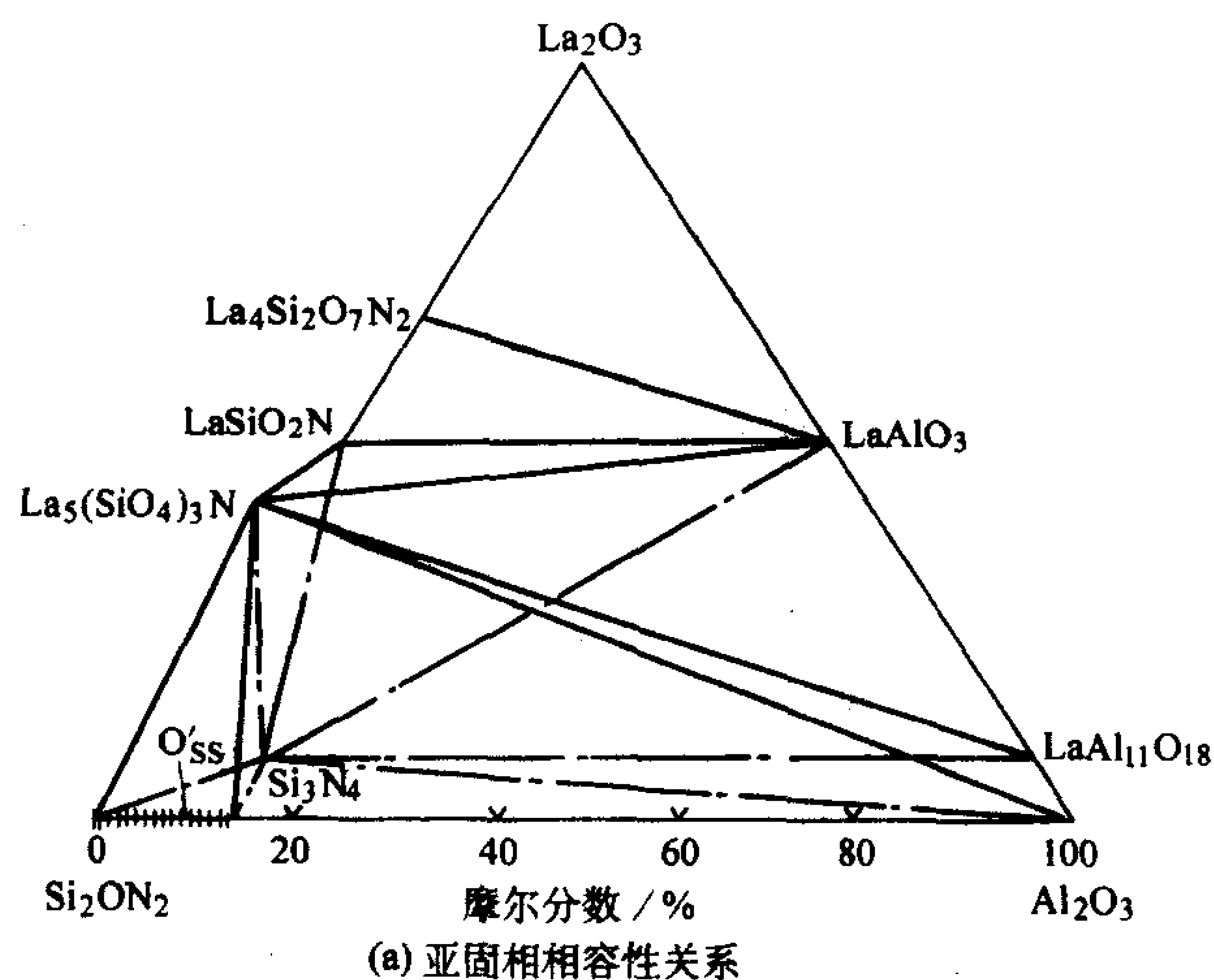
灰石）及 $Y_3Al_5O_{12}$（钇铝石榴石）共存。如图 2.4-34 和图 2.4-35 所示为含 Ca 和 Y 系统的高温行为相图。在含钇系统中，靠近 O′（Y）-AlN 一边，测出一个液相区（见图 2.4-36），其最低共熔温度为1 450℃。如此，通过液相烧结方法可直接制得 O-sialon 陶瓷。由于 O-sialon 具有优异的高温抗氧化性，若制成 β′/O-sialon 复相陶瓷，将可改善氮化硅陶瓷的抗氧化性。



(a) 亚固相相容性关系

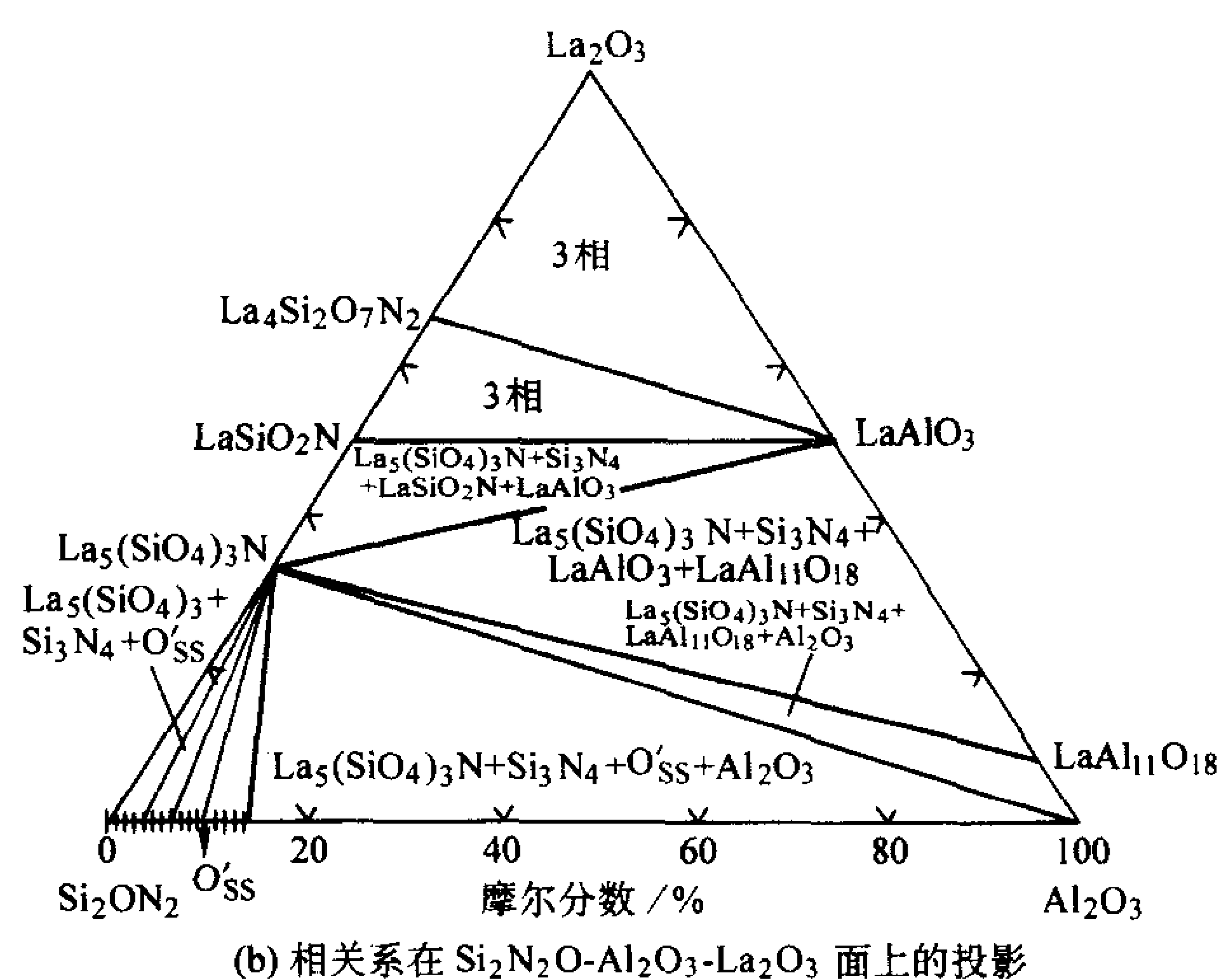
(b) 相关系在 Si_2N_2O-Al_2O_3-CaO 面上的投影

图 2.4-34 Si_2N_2O-Al_2O_3-CaO 系统亚固相相图



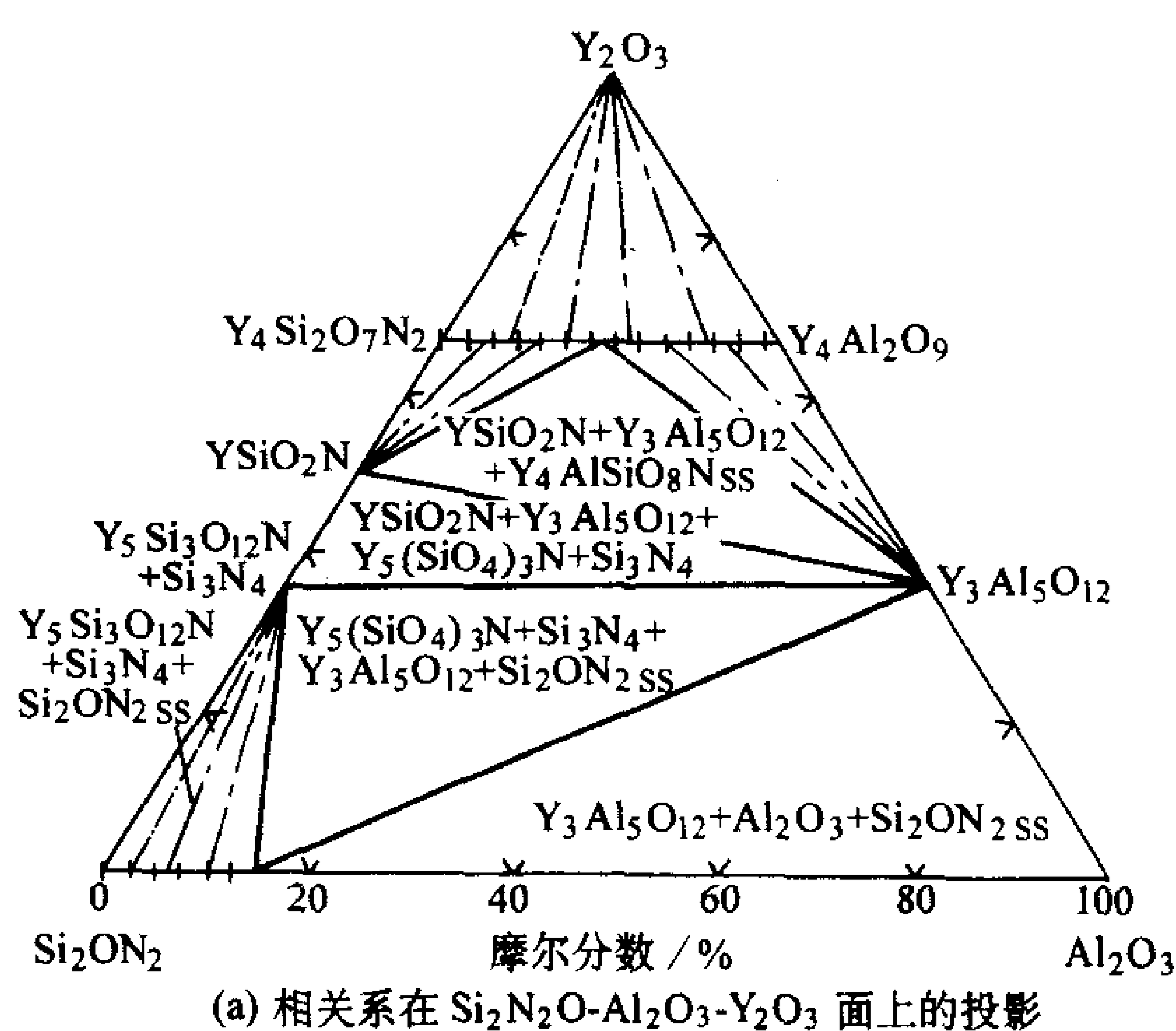
(a) 亚固相相容性关系

图 2.4-35 Si_2N_2O-Al_2O_3-La_2O_3 系统亚固相相图

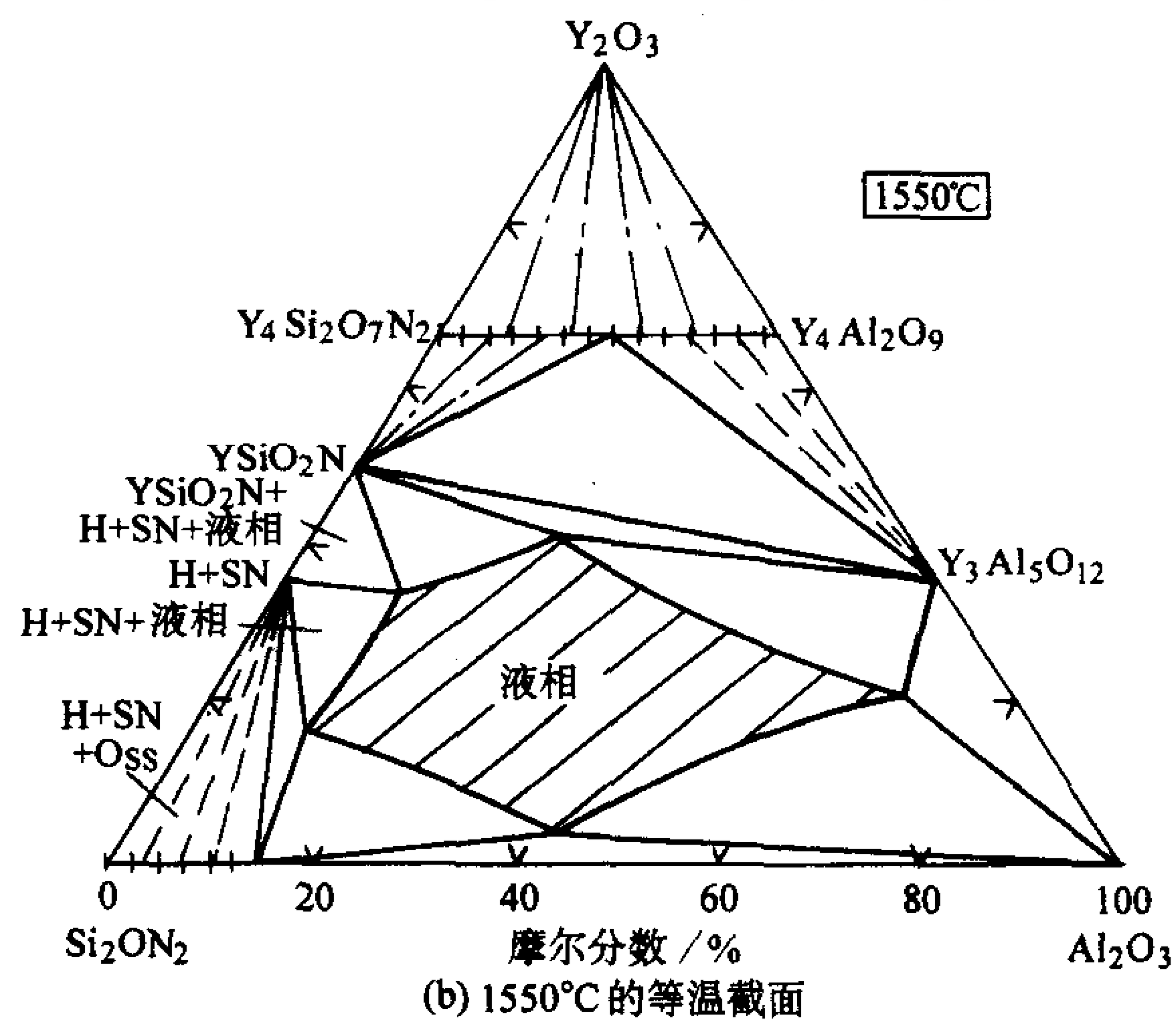


(b) 相关系在 Si_2N_2O-Al_2O_3-La_2O_3 面上的投影

续图 2.4-35



(a) 相关系在 Si_2N_2O-Al_2O_3-Y_2O_3 面上的投影



(b) 1550℃的等温截面

图 2.4-36 Si_2N_2O-Al_2O_3-Y_2O_3 系统的相关系

2.3 某些 sialon 系统中的高温液－固相反应及组分设计简述

前面所介绍的 sialon 系统的相关系，大部分都为亚固相关系。sialon 系统与其周围物相之间的亚固相关系可作为 sialon 陶瓷相组成设计的参考依据。然而，了解 sialon 系统的高温液－固相反应和之间的相平衡关系，不仅有助于组分设计，也有助于设置最佳化的工艺条件和控制合理的微观结

构。为此目的，这里介绍几个在制造 sialon 陶瓷中最常遇到的含液相系统的高温相关系，并简略地探讨某些组分设计，以供参考。

(1) Si_3N_4-$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) -$Y_2Si_2O_7$ 系统

该系统在氮化硅陶瓷制造中常会遇见。Al_2O_3 和 Y_2O_3 往往是作为液相烧结氮陶瓷首选的助烧结剂。目的是使其在陶瓷中生成钇铝石榴石作为第二结晶相。高温时，它们首先与 Si_3N_4 颗粒表面的 SiO_2 反应，生成过渡液相，并促使 Si_3N_4 随之参与反应，而不断烧结致密化。结果除生成作为氮化硅陶瓷的主晶相 Si_3N_4 或 β-sialon 以外，也常生成 YAG 和/或 $Y_2Si_2O_7$。随着温度降低，它们或许从晶界液相中析出而成为第二晶相，或者留在晶界处成为晶界玻璃相。

如图 2.4-37 和图 2.4-38 所示为 Si_3N_4 分别与 YAG 和 $Y_2Si_2O_7$ 的二元系统在 1 MPa N_2 压力下的相关系。这里采用一定的 N_2 压力是为了抑制液相的挥发。显然，这两个系统均为简单二元系统，其低共熔温度分别为 1 650℃和1 570℃。低共熔点的组成分别为（质量分数,%）：$25Si_3N_4+75YAG$ 和 $10Si_3N_4+90Y_2Si_2O_7$。它们都有较宽的液相区范围，这解决了 Y-Si-Al-O-N 三棱柱体内沿 Si_3N_4-YAG 和 Si_3N_4-$Y_2Si_2O_7$ 线段的液相组成位置的问题，有利于氮化硅陶瓷的组分设计和液相烧结。在其三元系统（见图 2.4-39）中，在富氧一边存在一个大的液相区。其低共熔温度为 1 430℃，低共熔点的组成为（质量分数,%）：$10Si_3N_4+27YAG+63Y_2Si_2O_7$。实验表明，此液相区中的组成，容易生成为均匀透明的含氮玻璃。该系统的液固相平衡关系，对烧结氮化硅陶瓷和制造氮玻璃有重要的实用价值。

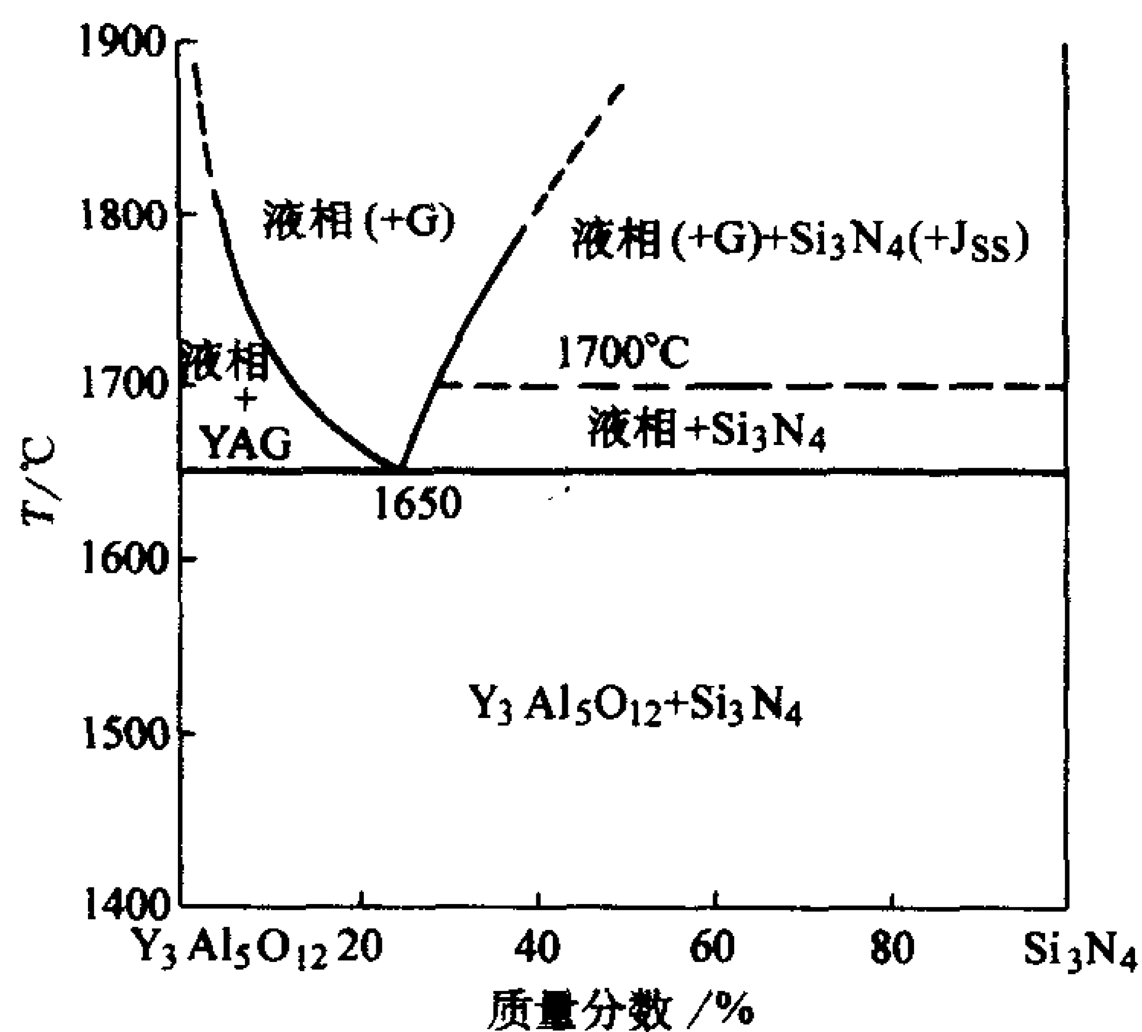


图 2.4-37　Si_3N_4-YAG 二元系统在 1 MPa N_2 压力下的相关系

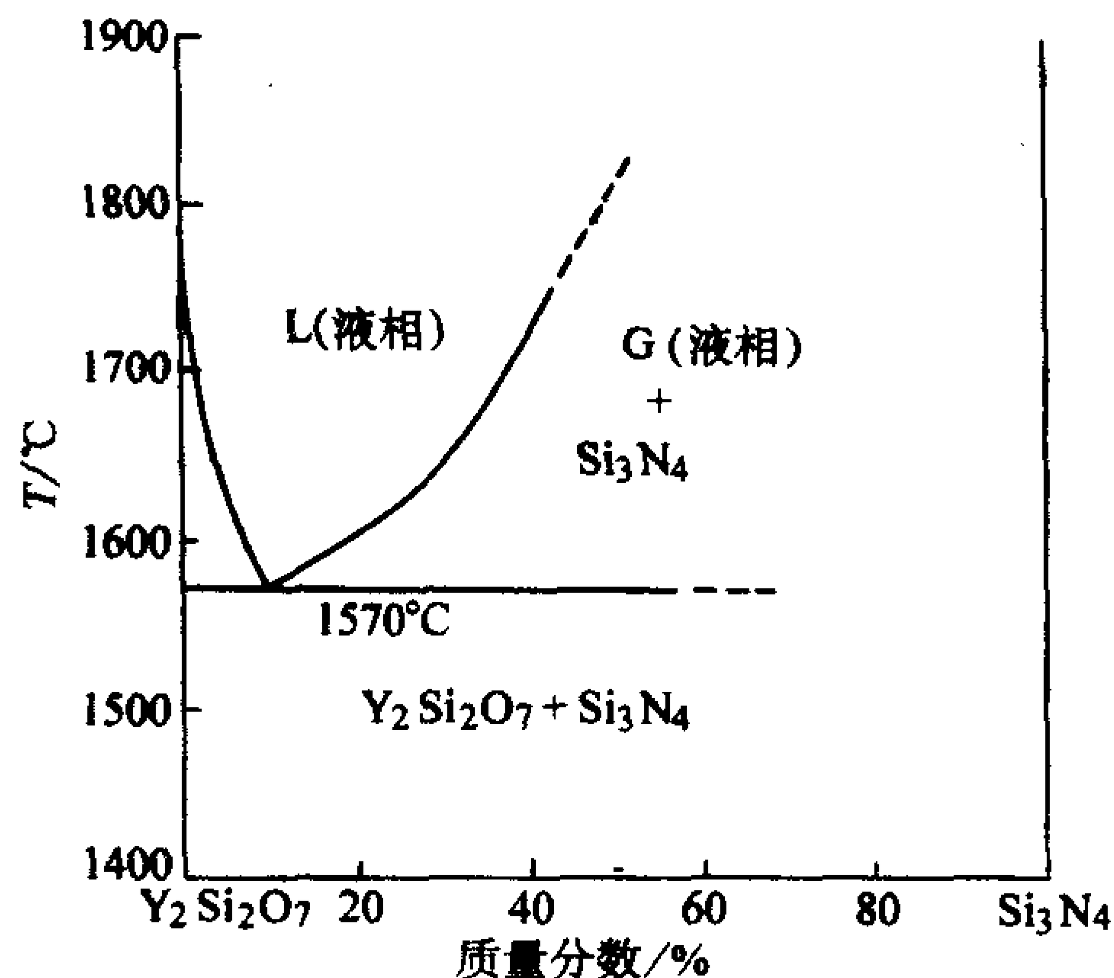


图 2.4-38　Si_3N_4-$Y_2Si_2O_7$ 二元系统在 1 MPa N_2 压力下的相关系

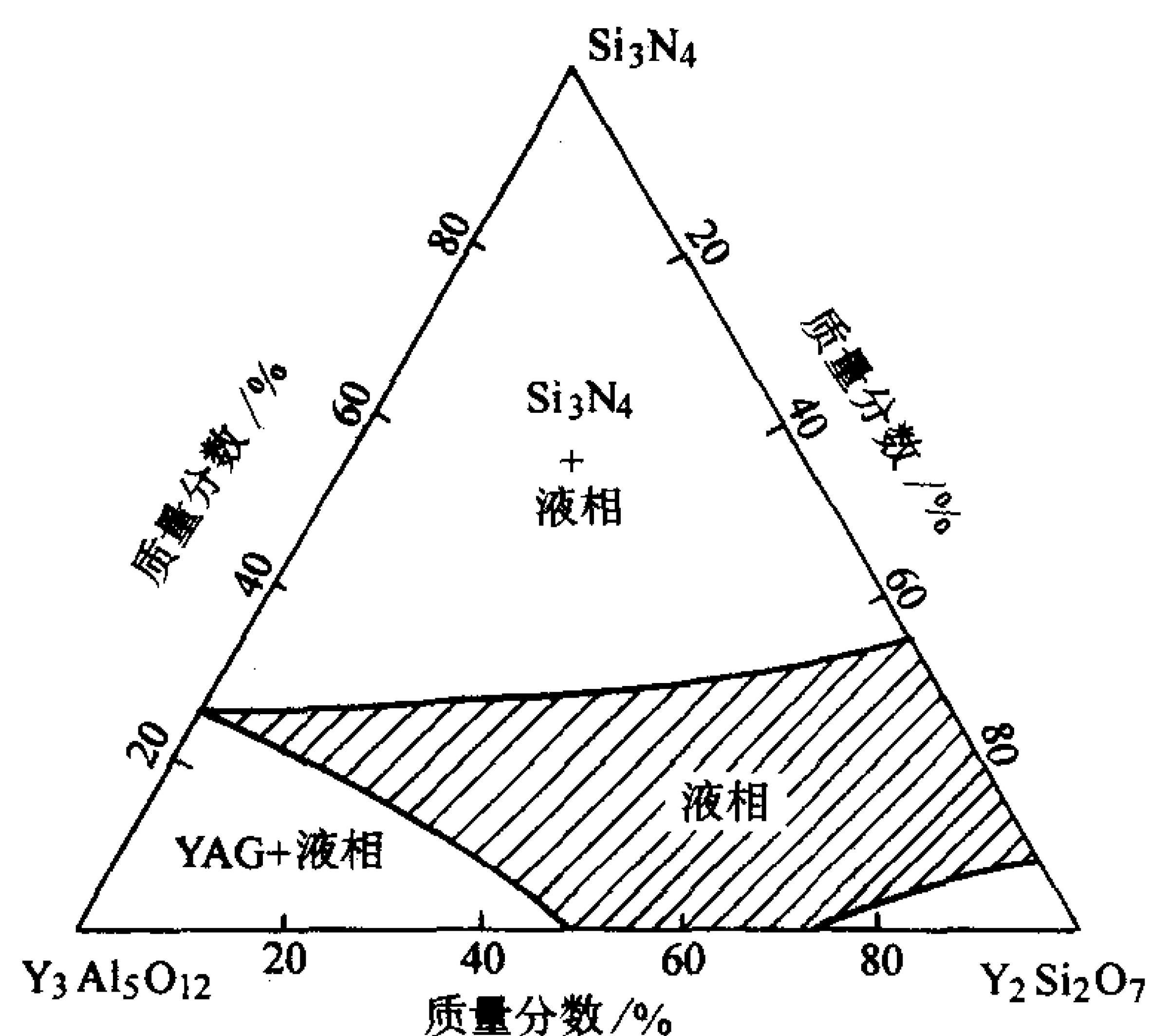


图 2.4-39　Si_3N_4-YAG-$Y_2Si_2O_7$ 三元系统在 1 MPa N_2 压力下 1 650℃的等温截面

(2) Si_3N_4-AlN:Al_2O_3-$Y_3Al_5O_{12}$ (β-sialon-YAG) 系统

在 Y-Si-Al-O-N 系统三棱柱体内，高温时其实存在着一个三维液相区。低温时，因为 YAG 要从液相中析出，β'-YAG 两个固相之间可以相容共存；但在高温时，它们之间是被液相分隔着的。随着温度的升高，此液相区将朝着两个可能的方向伸展，或由 Si_3N_4-YAG 连线在三棱柱体内伸展，或由 β'_{60}-YAG 连线向三棱柱体内伸展。Si_3N_4-YAG 连线似较靠近系统三棱柱体中心区；β'_{60}-YAG 连线也在三棱柱体内，并较为富氧，说明它们都容易生成液相。然而，随着温度升高，究竟液相区由 β'_{60}-YAG 一边向 Si_3N_4-YAG 一边扩大，或者相反，是有争议的。实验表明（见图 2.4-40），液相区是由 β'_{60}-YAG 一边向 Si_3N_4-YAG 一边扩大。Y-Si-Al-O-N 系统三棱柱体内的液相区是一个三维立体区，完全测定其位置是困难的。弄清 β'-YAG 之间的一维液相段或二维液相面，对以 YAG 为第二相的氮化硅陶瓷的组分设计和工艺条件的确定将有所帮助。

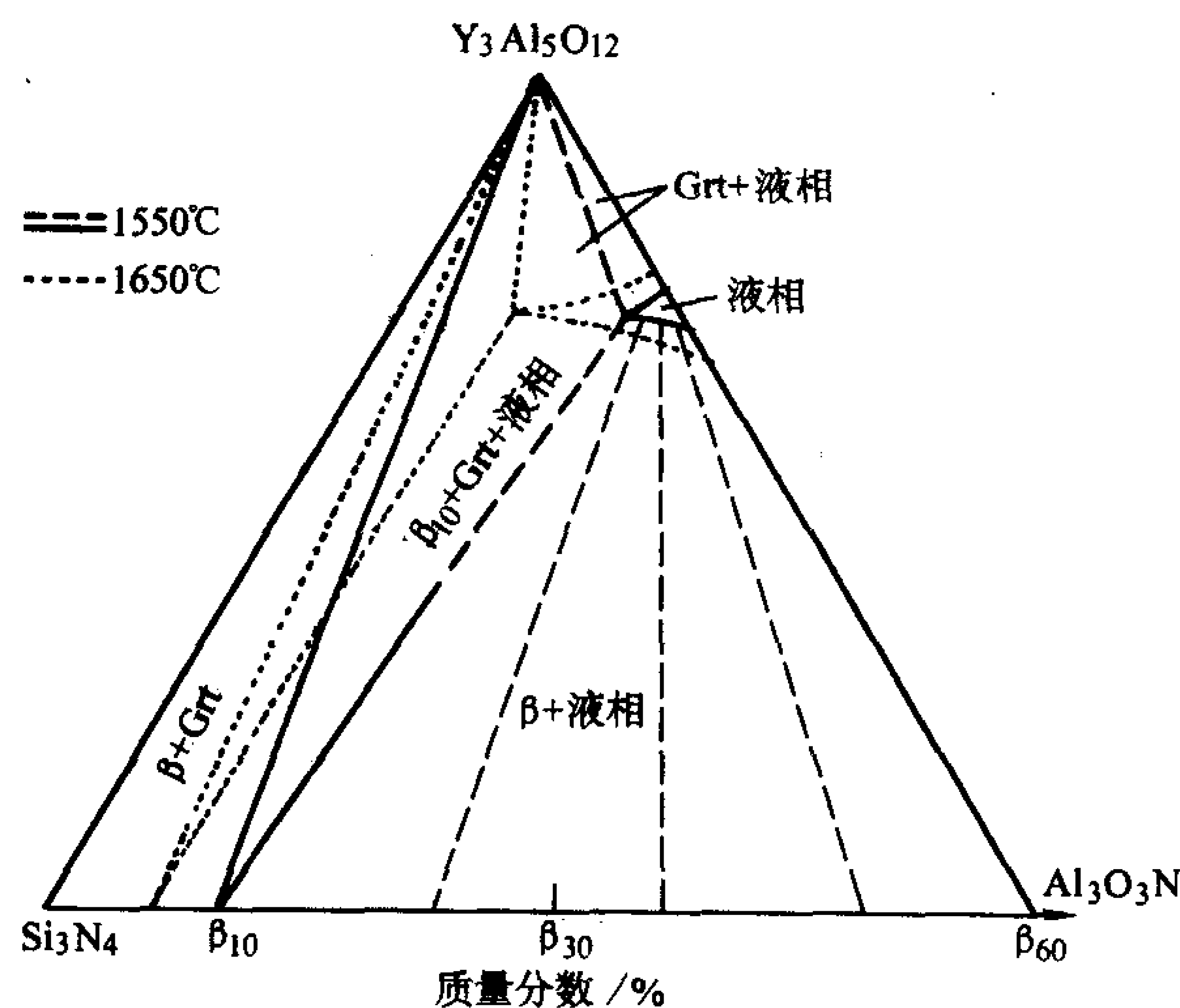


图 2.4-40　Si_3N_4-β'_{60}-YAG 假三元系统在 1 550℃和 1 650℃的等温截面

此外，为了便于 Y-sialon 陶瓷的组分设计，这里列出了 Y-Si-Al-O-N 系统中各物相的熔点和结构（见表 2.4-8）以及各分系统的低共熔点的温度和组成（见表 2.4-9），以供参考。

表 2.4-8 Y-Si-Al-O-N 系统中化合物的熔点和结构

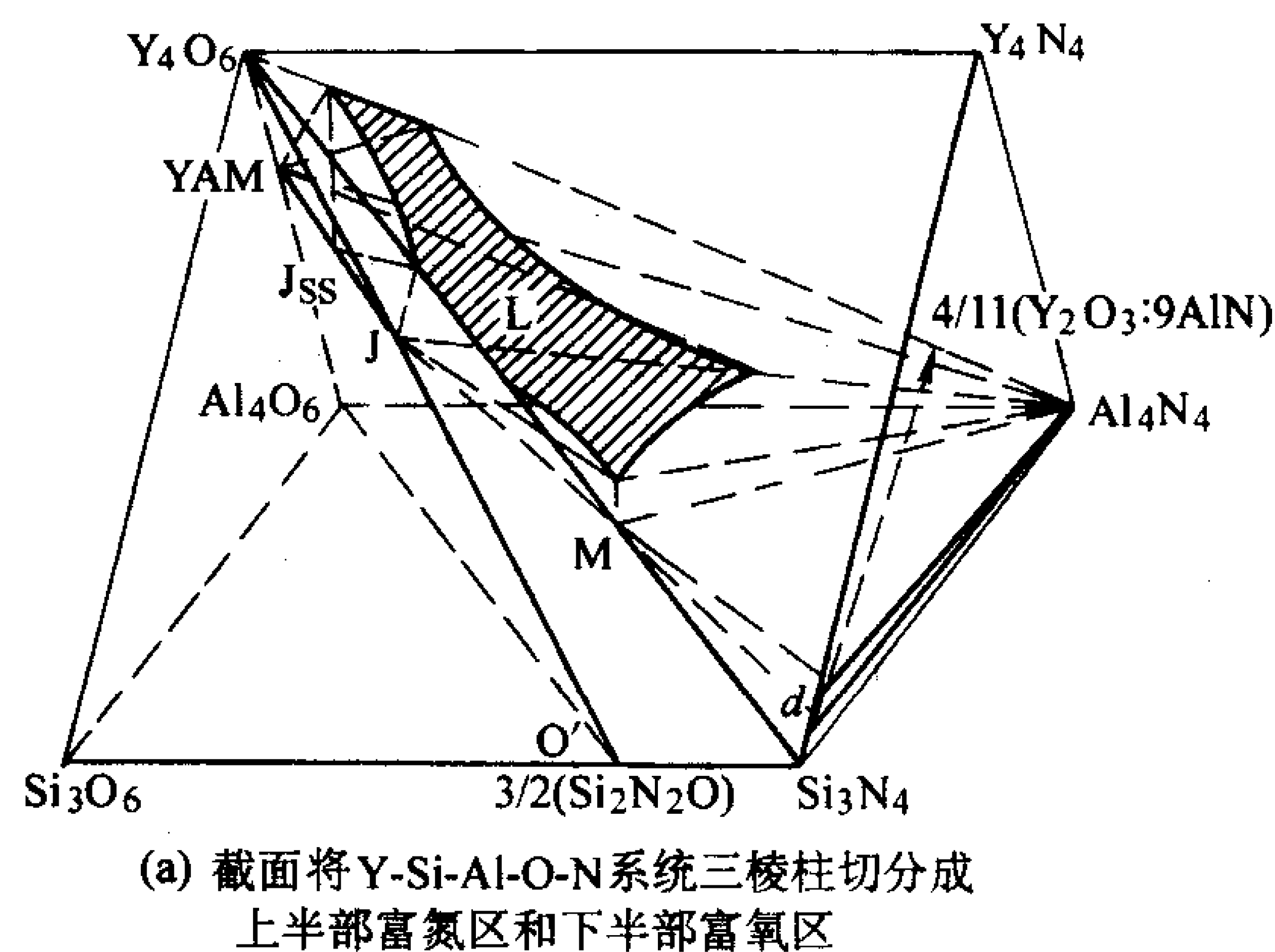
组成	熔点/℃	结构	备注
Si_3N_4, α-sialon, β-sialon	1 900	六方	分解
Si_2N_2O, O-sialon	1 900	正交	分解
AlN	2 450	六方，立方	分解
YN	约 3 000	立方(NaCl 型)	估计温度
AlN-polytypoids	>2 200	nH：六方；nR：斜方	分解
$5AlN·9Al_2O_3$	2 165	立方	AlON (γ)
$2YN·Si_3N_4$	>1 800	正交	1 800℃合成
X 相		三斜，单斜或正交	与莫来石相似：结构未定
$Y_2O_3·Si_3N_4$	1 825	四方	M 相
$Y_2O_3·Si_2N_2O$	约 1 900	六方	K 相，估计温度
$2Y_2O_3·Si_2N_2O$	约 2 000	单斜	J 相，估计温度
$5Y_2O_3·4SiO_2·Si_2N_2O$	1 600 (La)	六方	H 相
Y_2O_3	2 400	立方	
Al_2O_3	2 050	六方	
SiO_2	1 725	方石英	
$2Y_2O_3·Al_2O_3$	2 020	单斜	YAM
$Y_2O_3·Al_2O_3$	1 835～1 875	钙钛矿型	YAP，稳定温度范围
$3Y_2O_3·5Al_2O_3$	1 930	立方	YAG
$Y_2O_3·SiO_2$	1 940	单斜	
$2Y_2O_3·3SiO_2$	1 630～1 920	四方	稳定温度范围
$Y_2O_3·2SiO_2$	1 775	单斜	不一致熔融

表 2.4-9 氮陶瓷系统的低共熔温度和组成

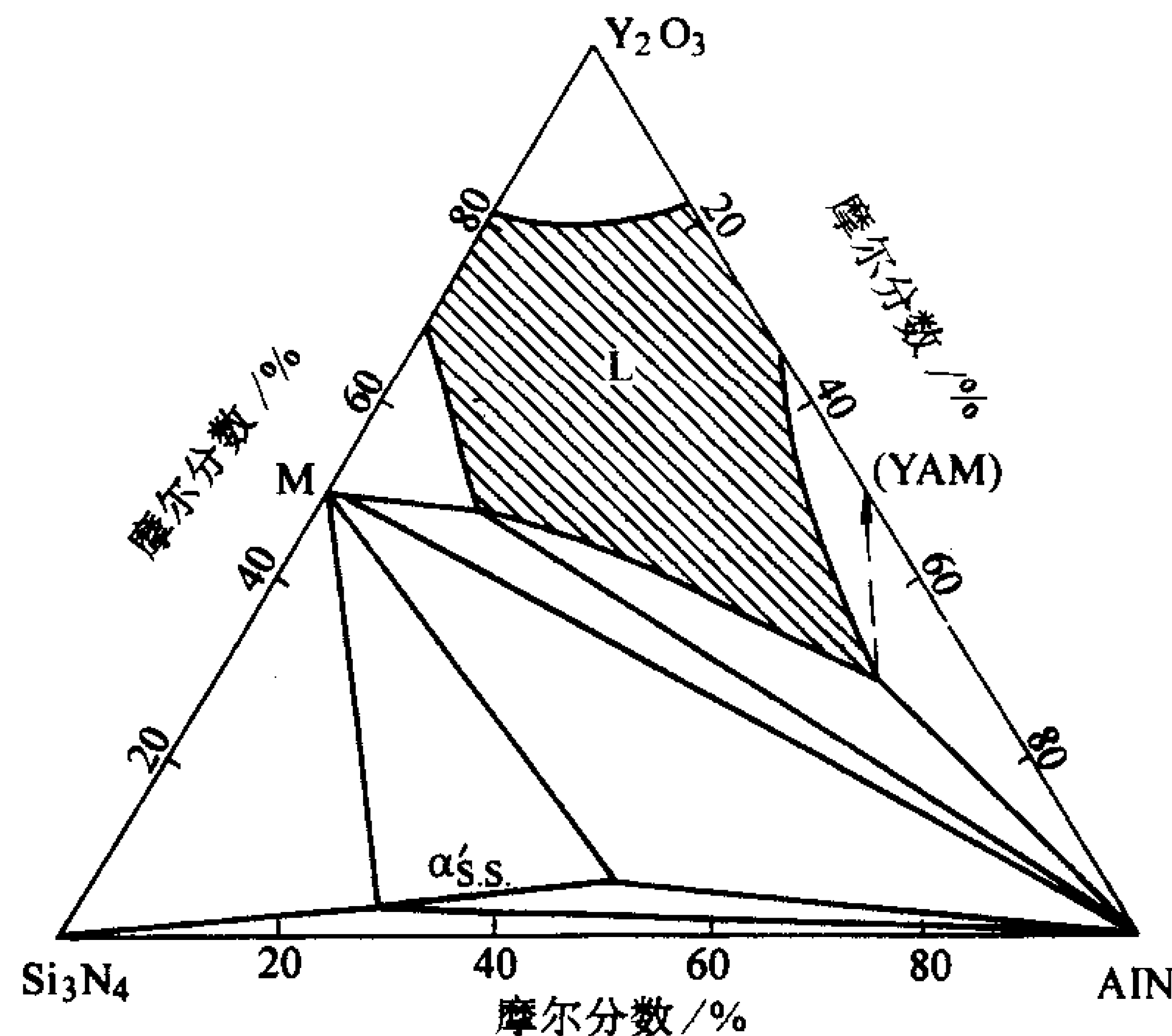
系统	低共熔温度/℃	低共熔组成
Si_3N_4-SiO_2	1 593	靠近 SiO_2 组成
Si_3N_4-La_2O_3	约 1 600	接近 $20Si_3N_4+80La_2O_3$(摩尔分数)
Si_3N_4-Y_2O_3	1 720	$15Si_3N_4+85Y_2O_3$(摩尔分数)
Si_3N_4-$Y_3Al_5O_{12}$(YAG)	1 650	$25Si_3N_4$+75YAG(质量分数)
Si_3N_4-$Y_2Si_2O_7$	1 570	$10Si_3N_4+90Y_2Si_2O_7$(质量分数)
YAG-$Y_2Si_2O_7$	1 520	35YAG+$65Y_2Si_2O_7$(质量分数)
Si_3N_4-YAG-$Y_2Si_2O_7$	1 430	$10Si_3N_4$+27YAG+$63Y_2Si_2O_7$(质量分数)
Si_3N_4-Mg_2SiO_4	1 560	$7Si_3N_4+93Mg_2SiO_4$(摩尔分数)
Si_2N_2O-Mg_2SiO_4	1 525	$15Si_2N_2O+85Mg_2SiO_4$(摩尔分数)
Si_3N_4-Si_2N_2O-Mg_2SiO_4	1 515	$4Si_3N_4+14Si_2N_2O+82Mg_2SiO_4$(摩尔分数)
Si_3N_4-SiO_2-MgO-CaO	1 325	$11Si_3N_4+34SiO_2$+22MgO+33CaO(摩尔分数)
Si_3N_4-SiO_2-Al_2O_3-AlN	1 480	靠近富 SiO_2 区
Si_3N_4-SiO_2-La_2O_3	约 1 600	$75La_2O_3+25Si_3N_4$(摩尔分数)
Si_3N_4-AlN-Y_2O_3	1 650	$15Si_3N_4$+25AlN+$60Y_2O_3$(摩尔分数)
Si_2N_2O-Al_2O_3-Y_2O_3	1 450	靠近 O-sialon-Al_2O_3 线
AlN-La_2O_3	约 1 650	在富 La_2O_3 区一边
AlN-Y_2O_3	1 730	20AlN+$80Y_2O_3$(摩尔分数)
AlN-Nd_2O_3	1 660	30AlN+$70Nd_2O_3$(摩尔分数)
AlN-Eu_2O_3	1 375	55AlN+$45Eu_2O_3$(摩尔分数)

(3) Si_3N_4-AlN-Y_2O_3 系统的液－固相平衡

该系统切面将 Si_3N_4-AlN-YN-Y_2O_3-SiO_2-Al_2O_3（即 Y-Si-Al-O-N）系统三棱柱依对角面切分成上下两部分（见图 2.4-41）。上部为富氮区，下部为含有 Al_2O_3 和 SiO_2 的富氧区。已知 Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 三元纯氧化物系统的最低共熔温度很低，只有 1 360℃。Si_3N_4-AlN-Al_2O_3-SiO_2（即 Si-Al-O-N）系统平面的最低共熔点靠近 SiO_2 区，为 1 480℃。所以三棱柱下部内的液相区的低共熔温度也是较低的，应不超过 1 480℃。这些富含 Al_2O_3 和 SiO_2 液相的熔化温度，相对于 sialon 陶瓷的烧结温度（约 1 750℃）显然偏低。虽然可作为过渡液相促进烧结，但存留下来的晶界玻璃相，由于软化点低，会降低高温强度。选择良好的助烧结剂，既要考虑烧结性，也要考虑具有更耐熔的晶界玻璃相的要求。虽然一般助烧结剂不用 SiO_2，但由于 Si_3N_4 粉粒表面残留的微量 SiO_2 带来的不利影响，难以忽略。



(a) 截面将Y-Si-Al-O-N系统三棱柱切分成上半部富氮区和下半部富氧区



(b) Si_3N_4-AlN-Y_2O_3截面的液相区

图 2.4-41 Y-Si-Al-O-N 系统三棱柱中的 Si_3N_4-AlN-Y_2O_3 截面

不含 Al_2O_3 和 SiO_2 的 Si_3N_4-AlN-Y_2O_3 系统，将是一个更耐熔的切面。该系统的最低共熔点温度为 1 650℃，组成为（摩尔分数）：$15Si_3N_4$+25AlN+$60Y_2O_3$（表 2.4-9）。如图 2.4-42 和图 2.4-43 所示为 Si_3N_4-Y_2O_3 和 AlN-Y_2O_3 两个二元分系统在1 MPa N_2 压力下的相关系。它们都有宽广的于 1 720℃以上生成的中间组成液相区。其他 AlN-R_2O_3 稀土氧化物二元系统也有与 AlN-Y_2O_3 相似的相关系，如 AlN-Nd_2O_3 系统的低共熔温度也较高，为 1 660℃（见图 2.4-15）。预计以 AlN-R_2O_3 二元系统的液相组成作为 Si_3N_4 陶瓷的助烧结剂，将可获得具有难熔晶界相的高致密和高温强度较高的氮化硅陶瓷。此外，AlN 还有利于吸收 Si_3N_4 表面的 SiO_2 形成某些 sialon 多型体或进入 Si_3N_4 晶格生成 β-sialon，如 $2AlN+2SiO_2 \rightarrow Si_2Al_2O_4N_2$ ($β_{60}$)。

根据上述认识，以 AlN-R_2O_3 二元系统（R 为 Y 加 La）的中间液相组成作助烧剂，通过液相烧结，已成功地制造出

具有β-Si_3N_4长晶粒原位补强增韧的高致密氮化硅陶瓷。它的高温强度和室温断裂韧度都很高。图2.4-44示出的密度区即是Si_3N_4-（Y，La）$_2O_3$/AlN陶瓷组分设计的依据和结果。如图2.4-45所示为该陶瓷的显微结构照片。此氮化硅陶瓷的全组成即处于Y-La-Si-O-N三棱柱（见图2.4-23）中的Si_3N_4-M′（Y，La）/K′（Y，La）区间，只需再添加少量的AlN即得。

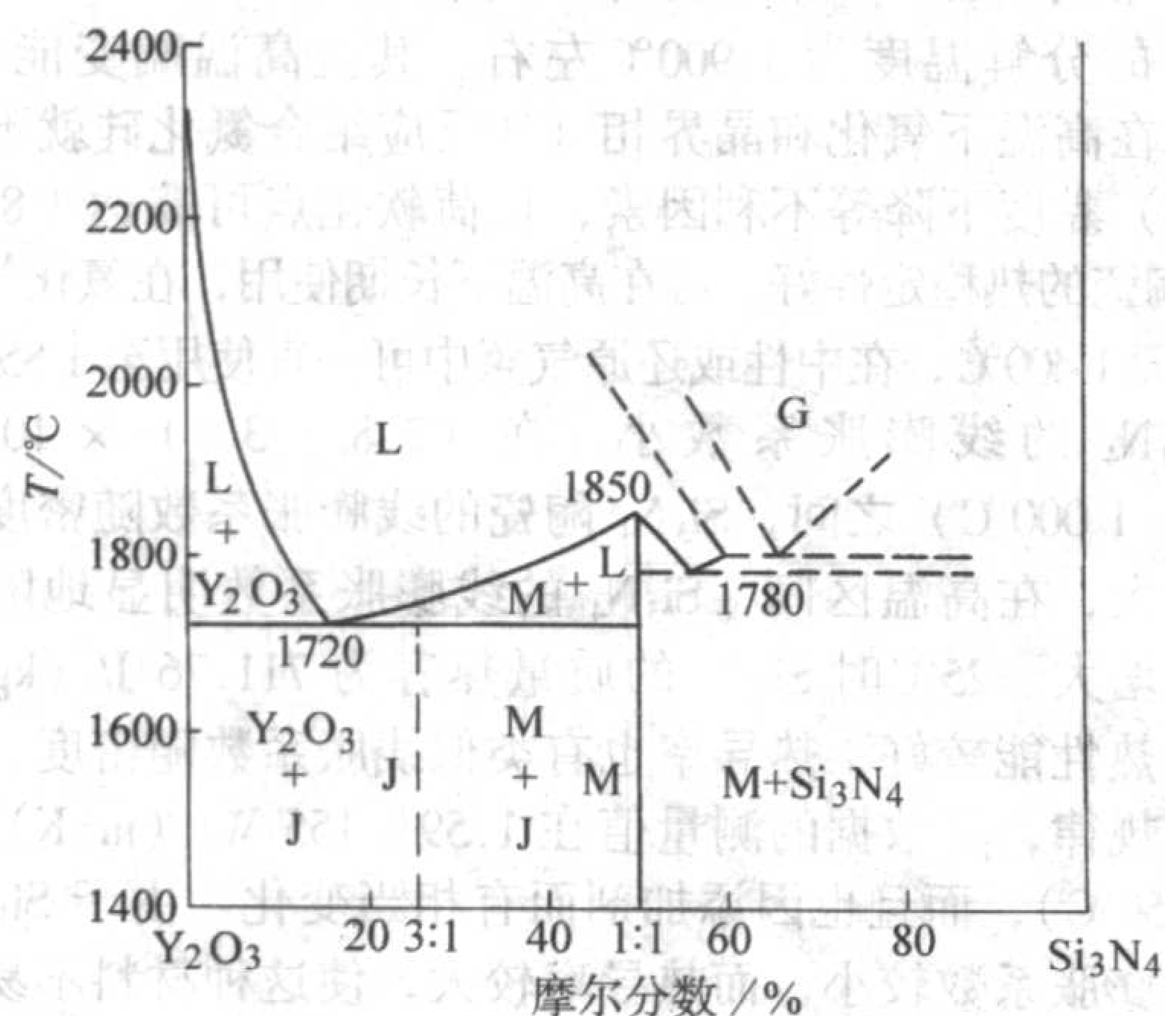


图2.4-42　Si_3N_4-Y_2O_3二元系统相图

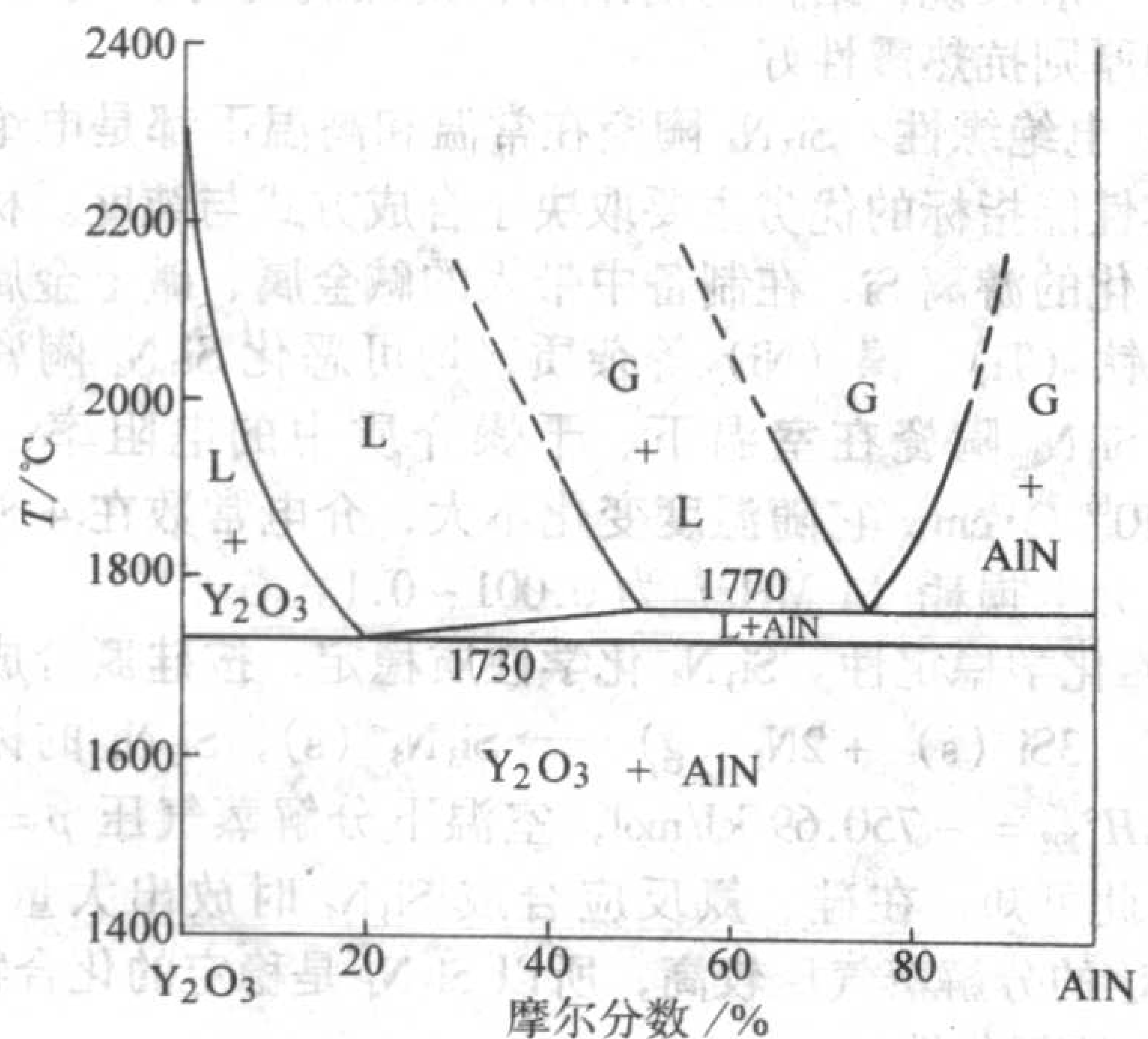


图2.4-43　AlN-Y_2O_3二元系统相图

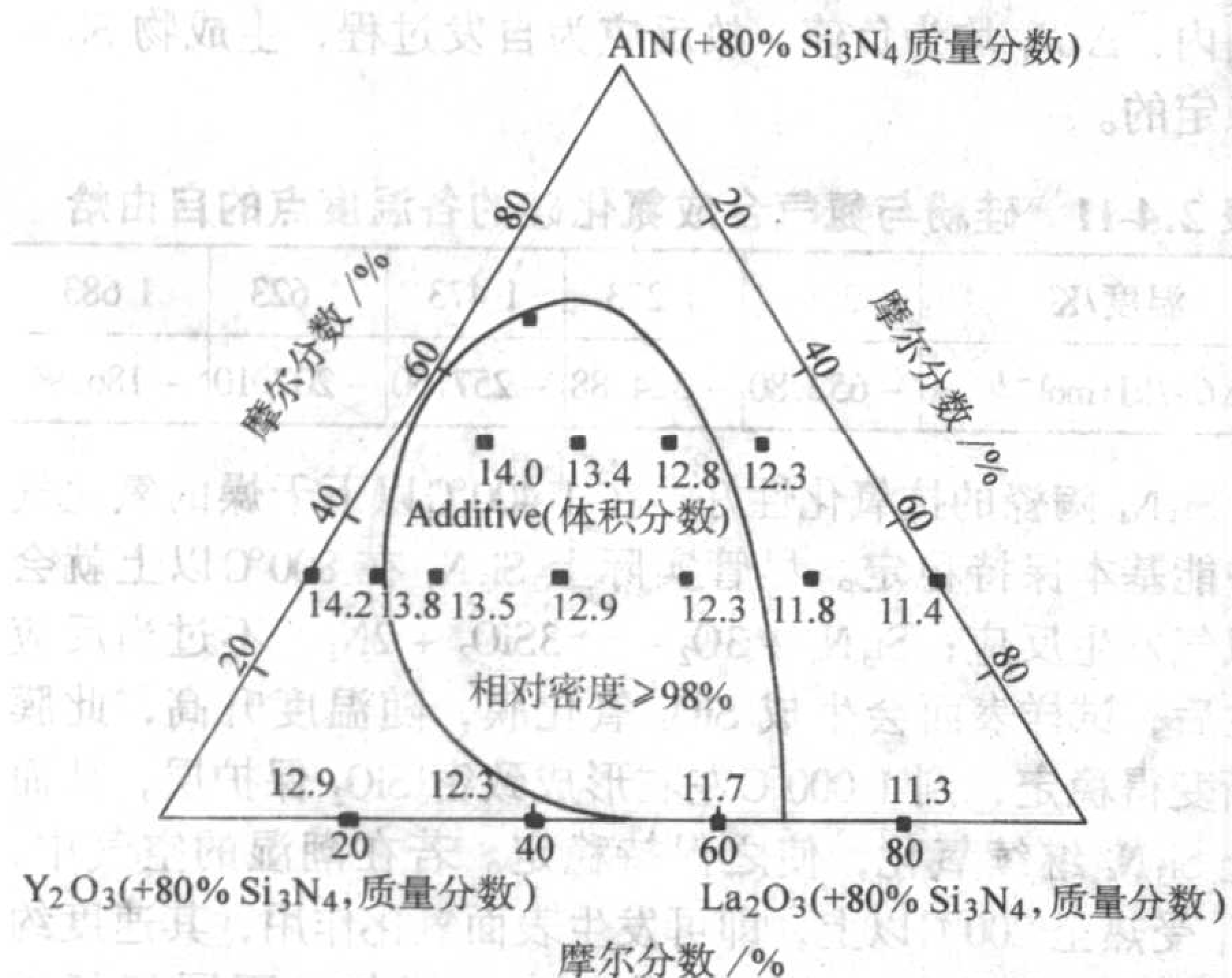
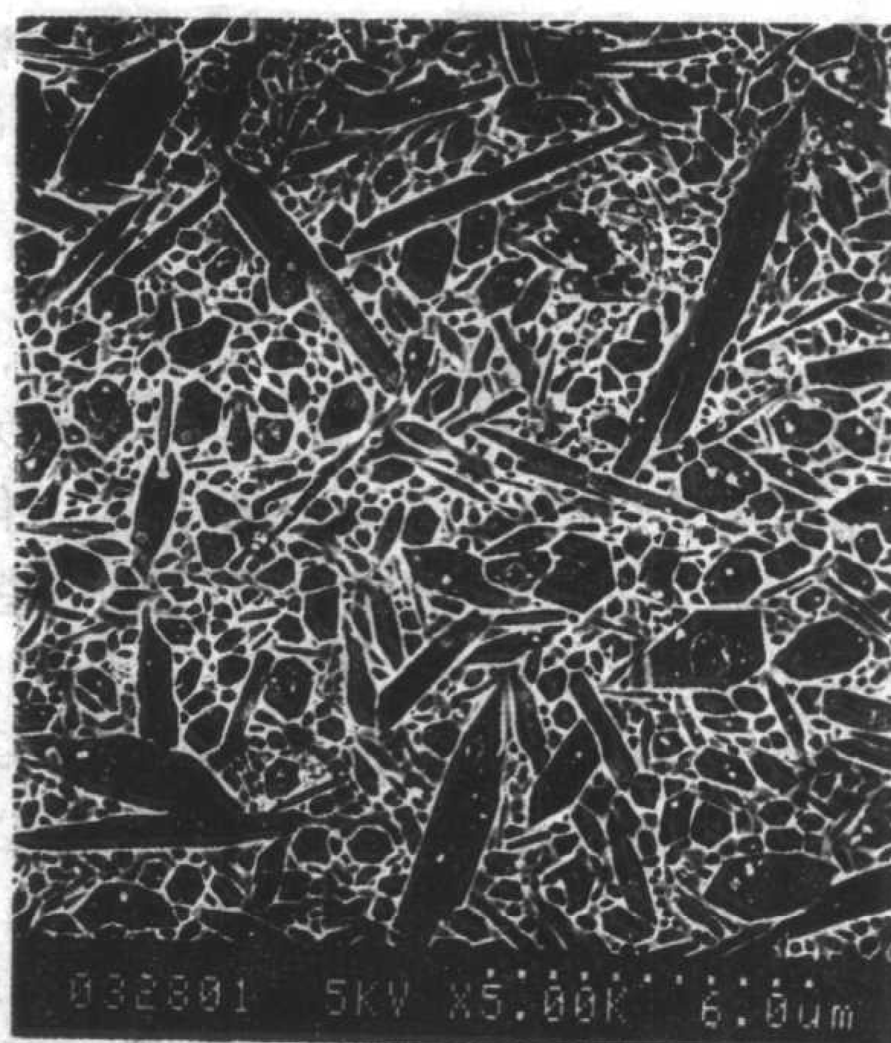
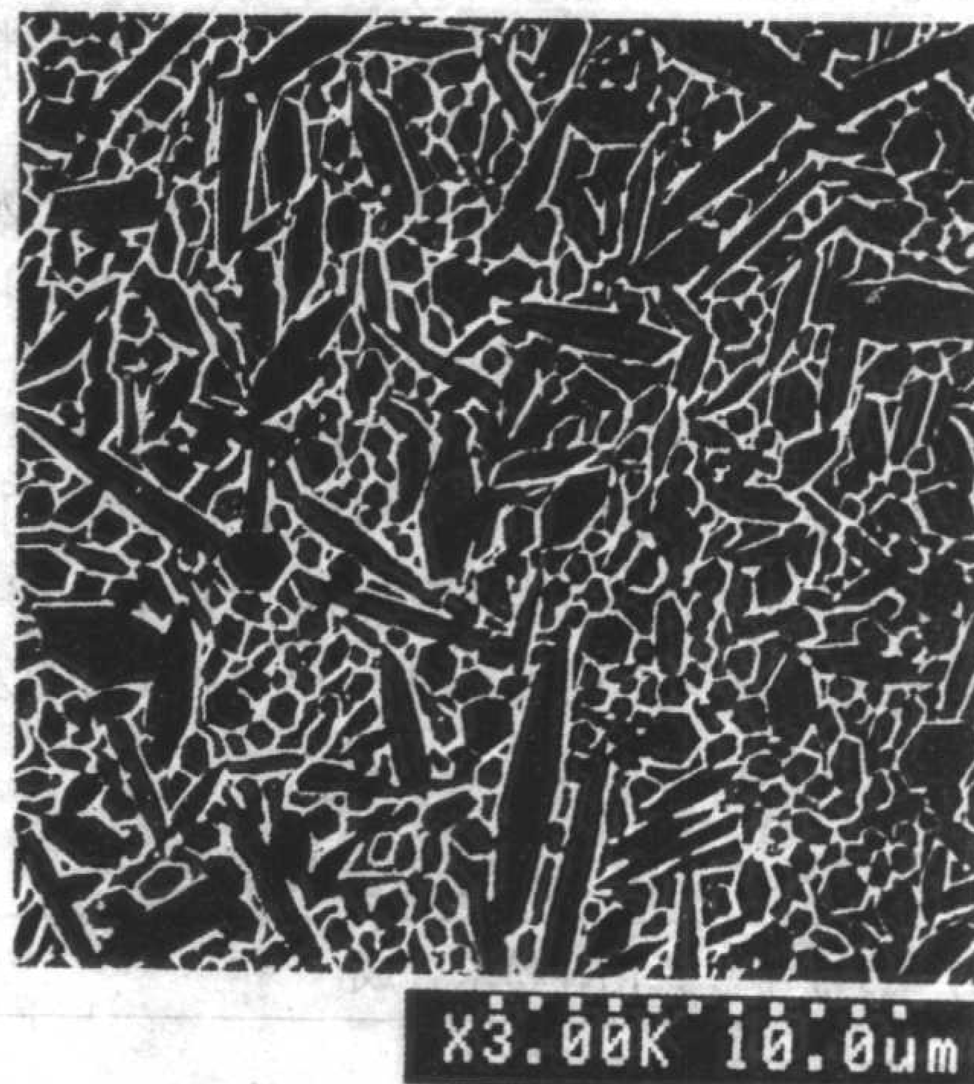


图2.4-44　1 800℃、3 h、N_2烧结的Si_3N_4-（Y，La）$_2O_3$/AlN陶瓷的密度组成区



（a）1 800℃、3 h、N_2常压烧结



（b）1 950℃、2 h、2 MPa N_2烧结

图2.4-45　Si_3N_4-（Y，La）$_2O_3$/AlN陶瓷的显微（SEM）照片

3　氮化硅陶瓷

在自然界中，氮和硅都是极其普通、含量丰富的元素。氮元素绝大部分作为单质氮气（N_2）存在于大气中，占大气总体积的78.6%，硅元素主要以SiO_2、硅酸盐等化合物形式存在，硅在地壳中占总重量的26.09%。然而，至今人们尚未发现自然界中存在这两种元素的化合物。氮化硅（Si_3N_4）是由氮和硅两元素通过人工方法合成的新材料。早在1857年H.Dewill就在实验室中用单质硅与氨（NH_3）或氮气反应直接合成了Si_3N_4：$3Si + 4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4 + 6H_2$。19世纪80年代人们制备了$Si_3N_4$陶瓷。第二次世界大战结束后，科学技术发展迅速，原子能、火箭、燃气轮机等高技术领域对材料提出了更高的要求，迫使人们去寻找比耐热合金更能承受高温、比普通陶瓷更能抵御化学腐蚀的新材料。Si_3N_4陶瓷的优异性能，激起了人们对它的热情和兴趣。20世纪60年代，英、法等国的一些研究机构和大学率先对Si_3N_4进行系统研究，深入认识它的结构、性能，探索它的烧结方法，开拓其应用领域。随后的10年时间里，Si_3N_4陶瓷的研究开发工作相继在世界各国开展起来，到了80年代，Si_3N_4陶瓷制品已经开始走向产业化、实用化。中国在70年代初着手开展Si_3N_4的研究工作，到80年代中期已取得较大进展。

作为高温结构陶瓷家族中重要一员的Si_3N_4陶瓷，之所以在近二三十年来受到如此青睐和重视，在于其具有优异的力学性能、热学性能及化学稳定性，如高的室温强度和高温强度、高硬度、耐磨蚀性、抗氧化性和良好的抗热冲击及机

械冲击性能，因此它被材料科学界认为是结构陶瓷领域中综合性能优良、最有应用潜力和最有希望替代镍基合金并在高科技、高温领域中获得广泛应用的一种新材料。20世纪90年代以来，人们对 Si_3N_4 陶瓷的研究深度与力度不断加大。除高纯、超细 Si_3N_4 粉体合成新方法不断涌现外，人们更多地致力于开展先进实用的成形工艺及烧结工艺技术研究，以使 Si_3N_4 制品能够在某些高技术领域中获得实用化并进一步形成工业化生产。近年来，Si_3N_4 的研究出现一些新的热点。1999年，Zerr等人报道了高温（2 200 K）高压（15 GPa）下合成了立方 Si_3N_4，其硬度接近超石英的硬度（33 GPa），有望在超硬材料和抗磨损方面获得应用。1995年以前的一些工作所报道的多晶 Si_3N_4 陶瓷室温导热系数为 20～70 W/(m·K)。最近几年，人们在研究高导热材料过程中，发现 Si_3N_4 符合Slack关于高热导材料的特征。1996年Hirosaki通过气压烧结及控制晶粒的长大把导热系数提高到100～122 W/(m·K)。Hirao等通过加入柱状 β-Si_3N_4 小晶粒的方法，制出了微观结构上具有高各向异性的 Si_3N_4 陶瓷，其热导率达到120和60 W/(m·K)。Watari等将这种材料在200 MPa氮气压下2 500℃进一步退火，在平行于轧制方向和垂直于轧制方向上分别得到了155和52 W/(m·K)的热导率。Yokota等通过添加 β-Si_3N_4 晶核采用气压烧结获得了热导率达143 W/(m·K)的陶瓷。鉴于高热导 Si_3N_4 陶瓷潜在的应用价值，高热导 Si_3N_4 陶瓷正在成为新的研究热点，有望在将来发挥其在半导体电子封装材料方面的作用。Si_3N_4 陶瓷的发展简史、目前研究重点和研究热点见表2.4-10。

表2.4-10 氮化硅发展简史

黎明前期 1944年 氮化硅粉末合成
黎明期 1952年 反应烧结氮化硅
成长期 1960～1980年 制备氮化硅材料的各种工艺相继出现及逐步完善，热压氮化硅、反应烧结氮化硅性能提高，无压烧结氮化硅、重烧结氮化硅、气压烧结氮化硅、热等静压烧结氮化硅获得发展
展开期 1980～1990年 材料获得应用 如发动机用陶瓷零部件，高温燃气轮机用叶片，冶金、化工、石油、机械等行业用各种耐磨蚀部件等
充实期 1990年至今 1）进一步提高材料性能：高温强度、硬度、断裂韧度、抗热震性、抗氧化性 途径：引入第二相（粒子、板晶、晶须、纤维） 2）提高材料的可靠性、均匀性、重复性 3）稳定工艺降低成本 4）实现产业化
新热点 1996～现在 1）立方氮化硅的合成与研究 2）高导热氮化硅陶瓷的研究

由于立方 Si_3N_4 的性质和应用方面的研究和报道还比较少，高热导 Si_3N_4 陶瓷正处于发展之中，因此在此就不再叙述。本节将重点叙述 Si_3N_4 的物理化学性能、力学性能、制备科学，以及 Si_3N_4 基复合材料、Si_3N_4 材料及其用途。

3.1 氮化硅物理化学性质

1）外观 Si_3N_4 的外观色泽因不同晶相和制备工艺而有所不同。粉末状 α-Si_3N_4 呈白色或灰白色，疏松、羊毛状或针状。利用硅胺分解氮化得到的 α-Si_3N_4 粉末带有米黄色。β-Si_3N_4 颜色则较深，呈致密颗粒状或短棱柱体。Si_3N_4 晶须是透明或半透明的。Si_3N_4 陶瓷外观则与其含气孔多少、密度高低和添加物有关，由灰白、蓝灰变化到灰黑色，接近理论密度的 Si_3N_4 陶瓷表面经抛光后有金属光泽。

2）密度 Si_3N_4 的理论密度为（3.19±0.1）g/cm³，实际测得 α-Si_3N_4 的密度为3.184 g/cm³，β-Si_3N_4 为3.187 g/cm³。Si_3N_4 陶瓷制品的体积密度与制备工艺及烧结助剂类别和添加量有关，因而有较大的变化范围。

3）热学性质 Si_3N_4 陶瓷属高温难熔化合物，无熔点，常压下的分解温度为1 900℃左右。其抗高温蠕变能力强，若排除在高温下氧化和晶界相（如反应结合氮化硅就不存在晶界相）黏度下降等不利因素，负荷软化点可高达1 850℃。Si_3N_4 陶瓷的热稳定性好，可在高温下长期使用，在氧化气氛中可使用至1 400℃，在中性或还原气氛中可一直使用至1 850℃。

Si_3N_4 的线膨胀系数小，在（2.8～3.2）×10^{-6}/℃（室温～1 000℃）之间，Si_3N_4 陶瓷的线膨胀系数随密度的提高而增大，在高温区间，Si_3N_4 的线膨胀系数明显地随温度升高而增大。25℃时 Si_3N_4 的质量热容为711.76 J/(kg·K)，它的导热性能较好，热导率也有类似线胀系数随密度、温度变化的规律，其数据的测量值在1.59～155 W/(m·K)之间（20～250℃），而且也因添加剂而有相当变化。由于 Si_3N_4 陶瓷的线膨胀系数较小，而热导率较大，使这种材料不易产生热应力，因而具有良好的抗热震性，从室温至1 000℃下的热冲击不会开裂。Si_3N_4 陶瓷的抗热震性受显微结构的影响很大，一般来说，结构均匀细密，抗热震性好；气孔率高、晶界相厚则抗热震性好。

4）电绝缘性 Si_3N_4 陶瓷在常温和高温下都是电绝缘材料，其性能指标的优劣主要取决于合成方式与纯度。材料内未被氮化的游离Si，在制备中带入的碱金属、碱土金属、铁（Fe）、钛（Ti）、镍（Ni）等杂质，均可恶化 Si_3N_4 陶瓷的电性能。Si_3N_4 陶瓷在室温下、干燥介质中的电阻率一般为 10^{15}～10^{16} Ω·cm，它随温度变化不大，介电常数在4.8～9.5之间，介电损耗（1 MHz）为0.001～0.1。

5）化学稳定性 Si_3N_4 化学性质稳定，按硅氮合成的典型方式：$3Si(s)+2N_2(g) \longrightarrow Si_3N_4(s)$，$Si_3N_4$ 的标准生成热 $\Delta H^{\circ}_{298}=-750.69$ kJ/mol，室温下分解蒸气压 $p=444.8$ Pa。由此可知，在硅、氮反应合成 Si_3N_4 时放出大量的热，且 Si_3N_4 的分解蒸气压较高，所以 Si_3N_4 是稳定的化合物。

① 抗氧化性

通过自由焓 $\Delta G_T=-723+0.315T$ 可以求得各温度点的自由焓（见表2.4-11）。这些数据表明，在所示的全部温度范围内，ΔG°_T 均为负值，故反应为自发过程，生成物 Si_3N_4 是稳定的。

表2.4-11 硅粉与氮气合成氮化硅的各温度点的自由焓

温度/K	298	1 273	1 473	1 623	1 683
ΔG_T/kJ·mol^{-1}	-652.80	-324.88	-257.60	-207.10	-186.96

Si_3N_4 陶瓷的抗氧化性好，在1 400℃以下干燥的氧化气氛中能基本保持稳定。尽管实际上 Si_3N_4 在800℃以上就会与氧气发生反应：$Si_3N_4+3O_2 \longrightarrow 3SiO_2+2N_2$，不过当反应发生后，试样表面会生成 SiO_2 氧化膜，随温度升高，此膜逐渐变得稳定，到1 000℃左右形成致密 SiO_2 保护层，从而阻止 Si_3N_4 继续氧化，使之保持稳定。若在潮湿的空气中，Si_3N_4 受热至200℃以上，即可发生表面氧化作用，其速度约比在干燥空气中快1倍。由表2.4-12可知，不同气氛中 Si_3N_4 发生氧化所需的活化能差异很大，有水存在时，氧化显得特别容易。Si_3N_4 在沸水中也会受到缓慢侵蚀。原因是

水气可以透过无定形的 SiO_2 薄膜，与 Si_3N_4 发生反应：$Si_3N_4 + 6H_2O \longrightarrow 3SiO_2 + 4NH_3$。另外，氧化作用与构成 Si_3N_4 陶瓷的气孔和由添加剂形成的晶界相有很大关系，不均匀部分及杂质会使局部氧化加快，形成凹坑，成为强度降低的最大因素。Si_3N_4 受碱金属杂质的影响很大，碱金属杂质由晶界迁移到氧化物内，导致氧化速度的增大。

表 2.4-12 氮化硅粉体在不同气氛介质中的氧化活化能

粉体相组成	气氛	温度范围/℃	活化能/kJ·mol⁻¹
α+β	氧气	1 100～1 300	146
α	空气	1 100～1 400	250～290
α	氧气	1 200～1 400	259
β	氧气	1 200～1 400	285
α	100 MPa 水	200～400	73
α	10 MPa 水	200～300	84
α	10 MPa 水	700～800	134

② 抗熔融金属腐蚀性

Si_3N_4 对一些单质金属元素［如锌（Zn）、镉（Cd）、金（Au）、银（Ag）等副族元素和锡（Sn）、铅（Pb）、铋（Bi）、镓（Ga）、锗（Ge）、铟（In）］的熔液是稳定的，不受腐蚀，也不被浸润。至于铜（Cu）熔液，仅在真空或惰性气氛中才不受其侵蚀，而当有氧存在时，铜会生成氧化铜（CuO），再与 Si_3N_4 反应。在主族元素中，Si_3N_4 对铝（Al）最稳定，将 Si_3N_4 陶瓷试样浸在 980℃铝液中经 3 000 h，未发现有任何反应。值得注意的是，镁（Mg）能与 Si_3N_4 微弱反应，硅熔液能将 Si_3N_4 润湿并微量侵蚀，过渡元素熔液能强烈润湿 Si_3N_4，并与其中的硅反应生成硅化物而迅速分解 Si_3N_4，同时放出氮气。至于合金熔液，Si_3N_4 对黄铜、硬铝、镍银等都很稳定，对铸铁、中碳钢等也有较好的抗蚀性，但不耐镍铬合金、不锈钢等腐蚀。

③ 抗酸碱盐腐蚀性

一般的酸及碱溶液，Si_3N_4 有很好的抗蚀性，如煮沸的浓盐酸（HCl）、浓硝酸（HNO_3）、王水（体积比为 HNO_3 : HCl = 1:3）、磷酸（H_3PO_4）以及温度＜80℃的 85%以下的硫酸（H_2SO_4）、25%以下的氢氧化钠（NaOH）溶液对 Si_3N_4 陶瓷均无明显的腐蚀作用。值得注意的是，氢氟酸对 Si_3N_4 有明显的腐蚀作用，反应的产物是 $(NH)_2 \cdot SiF_6$ 和 SiF_4。在含有晶界相的制品中，抗腐蚀性与晶界相的性质有直接关系，如晶界相的量、组成偏析程度等。

Si_3N_4 对大多数的熔融碱、盐是不稳定的，相互作用能分解放出氨气（NH_3）或氮气。在高温下，煤、重油炉渣也可以迅速腐蚀 Si_3N_4。但也有例外，如硝酸钠（$NaNO_3$）溶液和亚硝酸钠（$NaNO_2$）溶液、熔融尖晶石（$MgO \cdot Al_2O_3$）等，Si_3N_4 陶瓷不受腐蚀。

④ 抗射线辐射性

Si_3N_4 对强烈的射线也是稳定的。

3.2 氮化硅力学性能

1）硬度 Si_3N_4 质地坚硬，经测定 α-Si_3N_4 与 β-Si_3N_4 的显微硬度（HV）是不同的，前者 15 000～20 000 MPa，后者 32 000～34 000 MPa（压痕 5～10 μm）。Si_3N_4 陶瓷的莫氏硬度≥9，仅次于碳化硅、碳化硼、立方氮化硼和金刚石，因而具有较好的耐磨性。

2）摩擦因数与自润滑性 Si_3N_4 陶瓷的摩擦因数小，在高温高速的条件下，摩擦因数升高幅度也较小，因此能保证机构的正常运转，这是一个突出的优点。Si_3N_4 陶瓷开始对磨时滑动摩擦因数达到 1.0～1.5，经精密磨合后，摩擦因数大大下降，保持在 0.5 以下，所以 Si_3N_4 陶瓷被认为是具有自润滑性的材料。这种自润滑性产生的主要原因，不同于组织结构为鳞片层状的石墨、氮化硼、滑石等材料，它在压力作用下，摩擦表面微量分解形成薄薄的气膜，从而使摩擦面之间的滑动阻力减小，磨损量也特别小。在自配对情况下，滑动摩擦因数仅为 0.2～0.8，与 45 钢对磨，摩擦因数为 0.5。而大多数材料在不断摩擦后，因表面磨损或温度升高软化，摩擦因数往往逐渐增大。

3）机械强度 Si_3N_4 陶瓷的机械强度较显著地随工艺和组织结构的不同而有较大幅度的变动，可在 100～1 200 MPa 范围内变化，即使在相同的工艺条件下，还随材料本身的密度不同而变化。在通常条件下，Si_3N_4 陶瓷在无机材料中机械强度和弹性模量较高，但在韧性、延展性方面与金属材料相比仍有较大的差距。在常温下，Si_3N_4 陶瓷的弹性模量为 $(2.9 \sim 3.2) \times 10^4$ kg/mm²，随温度升高而有若干下降，但其下降并不比氧化物陶瓷显著。Si_3N_4 晶须以其更优异的力学性能受到重视，其抗拉强度要比普通的金属、玻璃纤维高数倍，比一般的 Si_3N_4 陶瓷则高了几十倍到上百倍，可望用作高温增强材料。

4）断裂韧度 Si_3N_4 陶瓷与其他陶瓷材料一样属于脆性材料，抗机械冲击强度较低，一般反应结合 Si_3N_4 的抗冲击能为 1.47～1.96 kJ/m²。与其他陶瓷相比，Si_3N_4 具有较高的断裂韧度（3～9 MPa·m^{1/2}），所以抗机械冲击性能比氧化铝、碳化硅要好。

Si_3N_4 陶瓷的高温性能在很大程度上取决于晶界相。烧结时出现的液相，在冷却后呈玻璃态存在于晶界。晶界滑移对高温强度、蠕变和静态疲劳中的缓慢裂纹长大都有很大影响，晶界滑移速度同玻璃相的黏度和耐热性有关，而晶界相的性质又与添加剂和杂质有关。材料的均匀性可用下式中韦伯尔（Weibull）系数进行评价：

$$F = 1 - \exp\{-\int_V[(\sigma - \sigma_v)/\sigma_0]^m \mathrm{d}V\}$$

式中，F 为断裂概率；σ 为拉伸应力；σ_v 为未引起断裂的应力；m 为韦伯尔系数；V 为裂纹体积。σ_0 取决于 σ_v、m、V。m 越大，意味着与材料强度有关的均匀性越高。目前无压烧结的 m 为 10～15。

5）可机械加工性 Si_3N_4 陶瓷可以通过机械加工的方式来达到所要求的形状、精度和表面粗糙度。未烧结的高压力等静压坯体（如压力在 600 MPa）可直接机械加工到制品所要求的形状。半烧结的 Si_3N_4 素坯，可以用普通车床加工，再完全烧结。已烧结的 Si_3N_4 陶瓷可以用金刚砂轮切割成片，也可以精密研磨，表面粗糙度 R_a 可达到 0.025 μm。随着结合技术的提高，Si_3N_4 陶瓷体还可以相互结合或与其他材料结合成一体，成为所需的部件，并具有足够的结合强度。Si_3N_4 陶瓷的主要性能指标见表 2.4-13。

表 2.4-13 氮化硅陶瓷的主要性能指标

密度/g·m⁻³	3.19±0.1
升华温度/℃	1 900
质量热容/J·(kg·K)⁻¹	711.8（25℃）
线胀系数/(25～1 000℃)/10⁶ K⁻¹	2.8～3.2
热导率/W·(m·K)⁻¹	1.59～155（20～250℃）
莫氏硬度	9
显微硬度(HV)/MPa	15 000～2 000（α 相）； 32 000～34 000（β 相）
弹性模量/MPa	(14.71～28.44) ×10⁴
抗弯强度/MPa	100～200
断裂韧度/MPa·m^{1/2}	3～9
比电阻/Ω·m	10¹⁵～10⁸（20～1 050℃）
介电常数	4.8～9.5
介质损耗因素（1 MHz）	0.001～0.1

3.3 氮化硅制备科学

制备 Si_3N_4 陶瓷制品的工艺流程一般由原料处理、粉体合成、粉料处理、成形、生坯处理、烧结和陶瓷体处理等环节组成。多年来，Si_3N_4 陶瓷制备工艺的发展，就体现在对这些工艺环节的改进上。Si_3N_4 陶瓷制备工艺的类型主要是按合成、成形和烧结的不同方法和次序区分的，图 2.4-46 为氮化硅陶瓷制备流程图。从粉体合成到烧结，都要围绕总的技术要求来实施，才能制备出合格的 Si_3N_4 陶瓷制品。

3.3.1 硅粉处理和氮化硅粉体的制备

（1）高性能氮化硅陶瓷对粉体的基本要求

大量研究表明，高质量粉体是得到高性能陶瓷的重要保证。作为制备高性能氮化硅材料所需的粉体必须具备以下条件。

1）颗粒的分散性高，均质性好　对于大多数工艺而言，均需要亚微米尺寸的粉体，高的比表面积（$10\sim25\ m^2/g$），窄的颗粒尺寸分布，其平均颗粒尺寸为 $0.5\sim0.8\ \mu m$，没有过大颗粒（$d>2\ \mu m$），以利于烧结和制得高密度细晶粒结构材料。

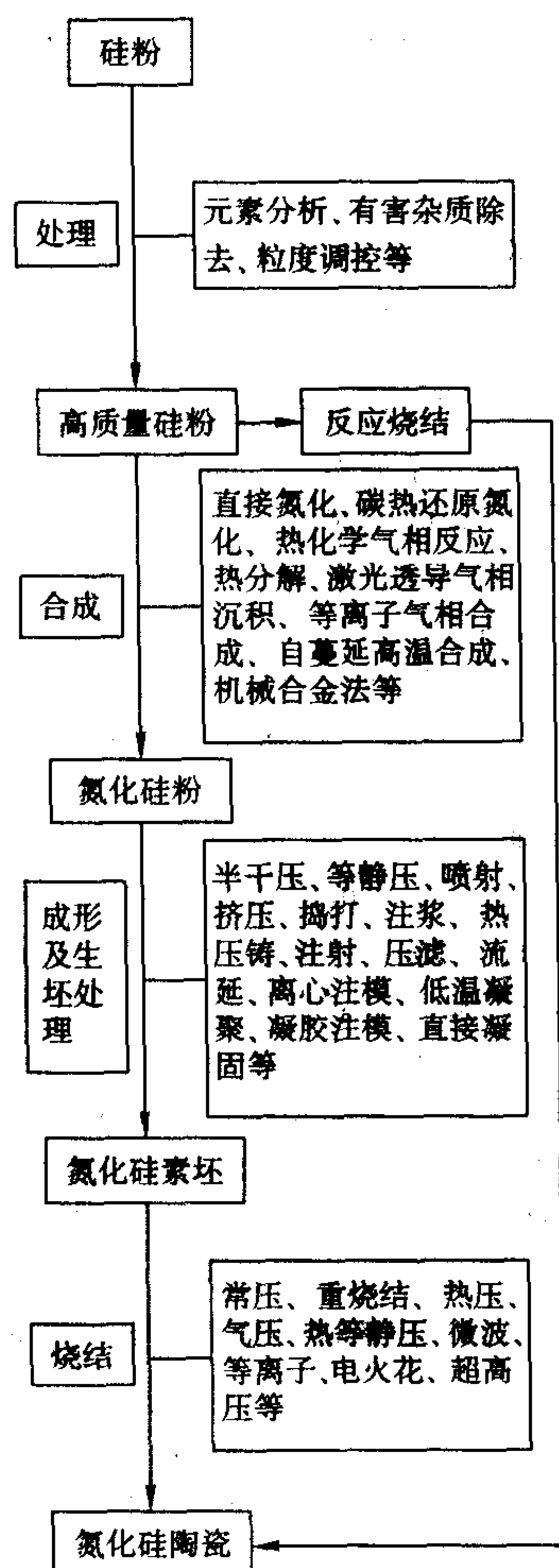


图 2.4-46 氮化硅陶瓷制备流程图

2）α-Si_3N_4 含量高　要求 α-Si_3N_4 含量高（大于90%，质量分数），以利于烧结形成较好的显微组织，α 相多的原料最终获得的产品含有针状 Si_3N_4 颗粒，而 β 相多的原料最终获得的产品含有短柱状和等轴状交织排列而成的 Si_3N_4 颗粒，结构不同，材料的性能相差很大。这是由于 Si_3N_4 陶瓷的烧结和结构形成过程与伴随的 α-$Si_3N_4\rightarrow\beta$-Si_3N_4 相变有关，且这种变化是依据通过液相再结晶的机理发生的。

3）氧含量可控　氧作为基本杂质被吸附在 Si_3N_4 粉体上，还以 SiO_2 和 Si_2N_2O 的形式覆盖在 Si_3N_4 粒子表面。氧的含量决定 Si_3N_4 粉料的含氧量和烧结时的液相量，并影响材料的相组成、结构和性能。为此要求氧含量小于 2%（质量分数）。

4）金属杂质和碳量极少　少量的 Fe 杂质可破坏 Si 粉表面的 SiO_2 薄膜，从而促进氮化；但含量过多则会生成低熔点的 $FeSi_2$。Si_3N_4 粉体中含铁、钙、铝会降低烧结时的液相黏度，使烧结体密度增加 1%～5%，但会促进 Si_3N_4 晶粒发育和较粗晶粒结构的形成，降低高温强度和增大蠕变。有碳参与反应会减少液相量并改变其组成，抑制烧结和促进结构团聚。

5）价格低廉适中　Si_3N_4 粉体的性能取决于其合成方法和初始反应剂的质量。

（2）硅粉处理

要想获得性能优良的陶瓷材料，关键是要有理想的硅粉或 Si_3N_4 粉末作烧结原料，而它们都与原料硅粉的质量有关。为此，首先要求选用的原料都要达到化学纯净，因为杂质往往会对 Si_3N_4 的合成和烧结有明显的影响，如硅粉表面的 SiO_2 膜在高温下的挥发是动态过程，$SiO_2\ (s) \rightleftharpoons SiO\ (g) + 1/2O_2\ (g)$，当氧含量高时，反应向 SiO_2 方向进行，抑制了氮化的深入。固体原料中带入钾（K）、钠（Na）等碱金属元素就会在合成和烧结过程中形成碱玻璃，妨碍 Si_3N_4 的合成，并危害烧结体的质量，因此这类元素的含量应尽可能少。另外，原料粉体的粒度、颗粒分布和比表面积、原料的元素组成、矿物组成和相组成、气体的纯度和含氧量、含水量等，都对合成和烧结有影响，必须加以分析检测。

（3）合成氮化硅粉的基本方法

除了反应烧结 Si_3N_4 是合成与烧结同时进行之外，制备 Si_3N_4 陶瓷都要首先合成 Si_3N_4 粉体。在众多合成方法中，主要有硅粉直接氮化、硅石（SiO_2）还原氮化、气相合成、热分解和燃烧合成等方法。

1）硅粉直接氮化　这是制备氮化硅粉体最早发展的工艺，也是现在生产 Si_3N_4 粉体的主要方法。将 Si 粉放在氮气或氨气中加热到 1 200～1 450℃，通过氮向硅粉粒子内部扩散，化合生成 Si_3N_4，主要的反应式为 $3Si + 2N_2 \longrightarrow Si_3N_4$，反应生成热 $\Delta H = 727.5$ kJ/mol。

硅氮反应开始进行得非常缓慢，600～900℃反应明显，1 100～1 320℃反应剧烈进行，至 1 400℃时结束，当硅粉表面生成 Si_3N_4 膜后，反应由气－固反应变成固相内部扩散反应，故氮化时间较长，大约需经过 10 h 可以氮化完全。在硅氮反应中，反应初期生成的产物是 α-Si_3N_4，在 1 200～1 300℃ 反应可获得高含量的 α-Si_3N_4 粉，随着氮化温度的升高和氮化时间的延长，α-Si_3N_4 和 β-Si_3N_4 按一定的比例关系生成，到 1 350℃时，两者的比值在 1.5～1.9 之间，1 455℃的反应产物则为高含量的 α-Si_3N_4 粉末。在氮化反应同时，如果温度超过硅的熔点，则伴随着硅粉的熔结过程，它阻碍硅粉的进一步氮化，其影响程度与氮化温度、氮化速度、素坯成形压力及硅粉粒度等因素有关，为此可在硅粉素坯中引入 Si_3N_4 作为稀释剂，不仅可以防止硅颗粒因熔融所造成的团聚，而且可以起“晶种”作用以促进硅的氮化，提高了硅粉的氮化率，能使产物中残留硅量降低在氮气中加入一定比例氩气作为“稀释剂”来降低硅粉氮化速率，也可避免反应中“流硅”现象出现。

为了提高反应的完全程度，采取许多措施：可采用先一

次氮化、经粉碎磨细后再进行二次氮化的方法来制备 Si_3N_4 粉，二次氮化后经磨细和化学处理即为成品 Si_3N_4 粉；也可用 Mg 还原 $SiCl_4$ 得到纳米尺寸的硅，可以在较低的温度（1 150℃）下氮化，得到的 Si_3N_4 无需碾磨，细度在 0.1～3 μm 之间；以 NH_3 代替 N_2 作为氮源，当硅粉比表面积大于 11.66 m^2/g 时，在合适的氮化制度下，氮化率达到 99%左右，产品中 α-Si_3N_4 含量达 92%以上，且氮化时间直接采用氮气所需时间大为缩短。

德国 Starck 公司采用硅粉直接氮化法生产七种牌号高质量的 Si_3N_4 粉体。

2）碳热还原氮化法　将二氧化硅粉与炭粉混合后在氮气中反应合成 Si_3N_4，先是二氧化硅被炭还原成硅，再与氮结合生成 Si_3N_4。综合反应式为：

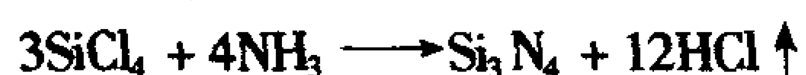


$$3SiO_2 + 6C + 2N_2 \longrightarrow Si_3N_4 + 6CO\uparrow$$

当原料颗粒细度 < 10 μm、碳组分大于反应的理论值（理论值为全部粉体的 28.6%）时，生成 Si_3N_4 的转化率高。在反应温度 1 400℃、保温 30 h、碳组分占固体原料粉体 60%（质量分数）的条件下可以得到 Si_3N_4 含量在 85%左右的产物，再经过在空气中加热至 600℃除碳，就可以得到疏松的 Si_3N_4 粉。除 Si_3N_4 以外，还有 Si_2N_2O 和未反应的 SiO_2 混合物，反应温度超过 1 550℃会生成 SiC，因此通常添加 5%左右的氧化铁（Fe_2O_3）来抑制 SiC 的生成，并促进氮化反应，提高 α-Si_3N_4 在生成物中的比例，生成物中的含铁化合物可在反应后用盐酸除去。添加催化剂的 SiO_2 碳热还原氮化法制备的 α-Si_3N_4 粉体如图 2.4-47 所示。日本东芝陶瓷公司采用二氧化硅炭热还原氮化法生产的 Toshiba A 含 99% α 相，含碳 0.9%。

3）热化学气相反应法　这是第二种较普遍用于生产 Si_3N_4 的合成方法，合成速度较快，易获得纯度较高的 Si_3N_4 细粉。可以采用几种不同的原料，在不同的条件下发生化学气相反应。

① 硅的卤化物（$SiCl_4$、$SiBr_4$ 等）或硅的氢卤化物（$SiHCl$、SiH_2Cl_2、SiH_3I 等）与氨（NH_3）或氮气加氢气发生化学气相反应，生成 Si_3N_4。具体的反应如下。



$$3SiCl_4 + 4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4 + 12HCl\uparrow$$



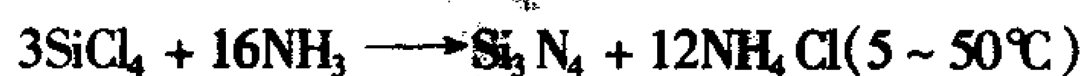
$$3SiCl_4 + 16NH_3 = Si_3N_4 + 12NH_4Cl\uparrow$$

反应一般在 1 400℃的高温下进行，为使反应较完全，当 $SiCl_4$ 的加入量为 33.69 g/min 时，氨气的流量至少要 3 m^3/h。用适量的氢气造成还原性气氛，也有利于 Si_3N_4 的合成。通过减少供氨量，也可在 1 000℃进行，生成无定形 Si_3N_4，但生成物中往往残留 20%的氯，而且容易得到非晶质的超细粉末。为利于烧结，通过热处理可以使非晶质的无定形 Si_3N_4 转化为 α 相，并使残留氯的含量降至 0.1%以下。热处理的条件是：



$$Si_3N_4(\text{无定形}) \longrightarrow \alpha\text{-}Si_3N_4(1\ 500℃, 1\ h)$$

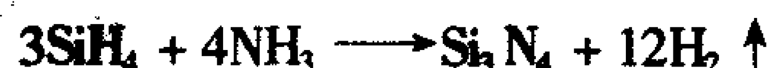
采用同样的原料在液态、常温的条件下，也能合成 Si_3N_4，同时生成卤化铵。反应式如下。



$$3SiCl_4 + 16NH_3 \longrightarrow Si_3N_4 + 12NH_4Cl(5\sim50℃)$$

日本 UBE 公司用这种方法生产各种型号高 α 相的 UBE 粉。

② 硅烷（SiH_4）与氨或联氨（N_2H_4）发生化学气相反应，生成 Si_3N_4[49]：



$$3SiH_4 + 4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4 + 12H_2\uparrow$$



或 $3SiH_4 + 2N_2H_4 \longrightarrow Si_3N_4 + 10H_2\uparrow$

也可使硅烷在含卤素（Cl_2、Br_2 等）的氮气气氛中发生化学气相反应，生成无定形 Si_3N_4，反应式如下。



$$3SiH_4 + 2N_2 + 6Cl_2 \longrightarrow Si_3N_4 + 12HCl$$

采用化学气相法生产 Si_3N_4 粉体，一般可以得到高纯的 α 相或无定形 Si_3N_4 细粉（添加 $TiCl_4$ 可以生成 β-Si_3N_4）。粉末的粒径分布较窄，颗粒呈球形，而且粉末的纯度也较高，用这种化学气相法，也可以使合成的粉体直接沉积在指定的基体上形成 Si_3N_4 薄层。

但是粉末中杂质 Cl^- 含量较高，而后者又是一个有害元素，在 Si_3N_4 烧结过程中，会缓慢促使 α-Si_3N_4 到 β-Si_3N_4 相的相变，在烧结过程中，Cl^- 会使 Si_3N_4 粉和氧的反应性增加，从而使烧结体中氧的含量增加。即使在 1 800℃高温下对 Si_3N_4 进行处理，还是很难除去 Cl^-，还会残留在 Si_3N_4 粉中。

4）热分解法　为了克服 CVD 方法的缺点，提出了采用低温液相界面法来获得氨基硅。$SiCl_4$ 与 NH_3 很容易反应，放出大量的热（$\Delta H = -676$ kJ/mol），所以工艺上要求控制反应速度和除净副产物，前一问题通过降低反应温度和稀释反应物浓度实现，一般利用将 $SiCl_4$ 溶于有机溶剂中如芳香族溶剂，该溶剂不溶于液氨，在 -40℃下，液态 $SiCl_4$ 与液 NH_3 的反应在相界面进行，生成 $Si(NH)_2$ 沉淀析出，也可以把 $SiCl_4$ 气体用 N_2 稀释后通人液 NH_3 中进行反应，反应需一定的压力，反应热可由氨蒸发的潜热吸收掉。经过滤洗净后加热产生高含量的 α-Si_3N_4，粉末烧结性好。副产物 NH_4Cl 溶于液氨中，经多次洗涤在低温下除去，这样就大大降低了其在产品中的含量。另一个方法是用 SiS_2（s）和 NH_3（g）的反应，也可用 $SiCl_4$ 和 $N_2 + H_2$ 的反应来避免产生 NH_4Cl 杂质。另外，也可将 $SiCl_4$ 与无水氨气在 0℃的已烷中反应，可生成亚氨基硅［$Si(NH)_2$］、氨基硅［$Si(NH_2)_4$］和 NH_4Cl 沉淀，真空加热除去 NH_4Cl。反应为：

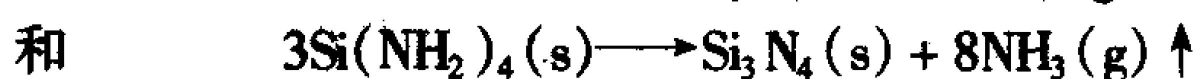


$$SiCl_4(g) + 6NH_3(g) = Si(NH)_2(s) + 4NH_4Cl(g)$$

通过亚氨基硅［$Si(NH)_2$］或氨基硅［$Si(NH_2)_4$］在惰性气氛中的热分解，温度为 1 000～1 600℃，可以制得单纯的的 α-Si_3N_4 粉末，较短的时间、较低的温度可以获得纳米级的 Si_3N_4 粉体，随着温度的升高，粉体的粒度会成倍增大。反应式如下。



$$3Si(NH)_2(s) \longrightarrow Si_3N_4(s) + 2NH_3(g)\uparrow$$



和　$3Si(NH_2)_4(s) \longrightarrow Si_3N_4(s) + 8NH_3(g)\uparrow$

对于硅亚胺分解工艺，需要特殊的初始原料，价格昂贵，而且分解需低温条件，工艺路线长，另外在反应过程中产生大量氯化氢，对设备也有特殊的要求，将影响其制造成本，但所得到的 Si_3N_4 粉体纯度高，粒度细且均匀。

5）激光诱导气相沉积法　激光诱导化学气相沉积（LICVD）制备纳米 Si_3N_4 粉末的基本原理是利用 SiH_4 或 $SiCl_4$ 分子对 CO_2 激光的强吸收效应，用连续 CO_2 激光束辐照快速流动的混合反应气体（$SiH_4 + NH_3$ 或 $SiCl_4 + NH_3$），诱导 SiH_4 或 $SiCl_4$ 与 NH_3 分子的激光热解与合成反应。在一定温度和压力条件下成核生长，获得超细、粒度分布均匀、无团聚的球形高纯的 α 相或非晶态纳米 Si_3N_4 粉末。其化学反应方程式为：



$$3SiH_4 + 4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4 + 12H_2\ (h\nu_1)\ \text{或}$$



$$3SiCl_4 + 4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4 + 12HCl\ (h\nu_1)$$

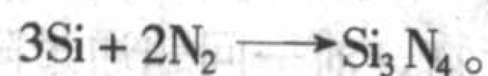
LICVD 法加热速率快，高温驻留时间短，迅速冷却，可以获得均匀超细、最低颗粒尺寸小于 10 nm 的粉体。与常规方法相比，在激光制粉过程中，工艺参数可精确控制，所以能够制备出理想的粉末。同时，由于反应中心区域与反应器之间被原料气隔离，污染小，能够获得稳定质量的纳米粉体。

6）等离子气相合成法　高频等离子体化学气相沉积法

(Radio Frequency Plasma Chemical Vapor Deposition Method，RF-PCVD)，是以 N_2 或 Ar 为载气，携带 $SiCl_4$ 作为硅源，以 NH_3 作为氮源，进入反应器，与经高频感应产生的 Ar 等离子体混合，瞬时被加热至高温，发生反应，急速冷却成无定形 Si_3N_4。具有工艺简单、成本低、无电极污染的优点，产物经除 NH_4Cl 和晶型转变后成为 α 晶型，能满足陶瓷工业对 Si_3N_4 的要求，因此可被用来制备 Si_3N_4 超细粉，该粉具有粒度小、粒径窄和分散均匀的特点，同样它也存在能量利用率低和反应生成的 HCl 气体对仪器设备有腐蚀作用等问题。

7）自蔓延高温合成法　自蔓延高温合成法（Self-propagating High-temperature Synthesis，SHS）是用外热源诱发反应物反应，利用反应物自身放出的反应热自行维持后续反应的一种节能、快速的材料合成方法。将 Si 粉放在氮气或氨气中，通过外加电源点火启动硅氮反应，使硅粉在氮气中燃烧，生成 Si_3N_4，主要的反应式为：

$$3Si + 2N_2 \longrightarrow Si_3N_4。$$



硅粉在氮气（3 ~ 10 MPa）中燃烧合成的 Si_3N_4 粉体，称为 SHS Si_3N_4 粉体。通常，SHS Si_3N_4 为含 98% ~ 99% 的 β-Si_3N_4，其比表面积为 1 ~ 3 m^2/g。从提高材料性能考虑，希望提高粉体中的 α-Si_3N_4 含量，这可通过加入 α-Si_3N_4 晶种、降低燃烧温度（使用稀释剂）和提高 α 相的成核速率（使用活化剂）来实现。降低燃烧温度可避免其后发生的 α→β 转变，这样可合成出 α-Si_3N_4 占 80% 以上、比表面积 3 ~ 11 m^2/g 的氮化硅粉体。降低氮气压力也能促进 α-Si_3N_4 的形成，在氮气压力为 0.6 ~ 2.6 MPa 时，以纯硅粉为起始原料燃烧合成出游离硅含量小于 0.5%，β 相与 α 相混合，粒度为 1 ~ 2 μm 的 Si_3N_4 粉末，不过降低氮气压力可能会影响氮化反应的完全程度。加入固体氮化剂有利于氮的渗透，可显著降低燃烧温度和氮气压力，有利于 α-Si_3N_4 的形成。

8）机械合金法（MA）　杜伟坊等在机械驱动力下，室温下通过机械合金化途径使氮或氨直接在逐步细化的、新鲜的、高反应活性的硅界面上充分扩散，形成亚稳态系统，经 800℃真空炉处理后得到纳米 α-Si_3N_4 粉末，在氨气中反应产物几乎全部转化为 α-Si_3N_4。

（4）氮化硅粉体的后处理

为了优化显微结构，人们致力于原料的改进以提高粉体的性质，如进行酸洗以提高其流动性、通过热处理使非晶质的无定形 Si_3N_4 转化为晶相 Si_3N_4、冲击波活化以利于烧结等。表 2.4-14 和表 2.4-15 列出了不同方法制备的 Si_3N_4 粉体的基本特性。如图 2.4-47 所示为炭热还原氮化法制得的 Si_3N_4 粉体的外貌。

表 2.4-14　氮化硅粉体的主要制取方法和特性

制造方法	平均粒径 /μm	比表面积 /$m^2 \cdot g^{-1}$	α 相含量 /%	不纯物（质量分数）/%						备注
				Fe	Al	Ca	Mg	O	C	
硅粉直接氮化	< 0.5	—	< 90	0.03	0.1	0.03	—	2.0	0.15	高纯微粉
硅粉直接氮化	< 10	—	70 ~ 75	0.2	0.2	0.04	—	1.7	0.2	普通粉末
碳热还原法	0.9	—	98	—	0.2	0.01	0.003	2.0	0.9	
自蔓延高温合成	—	—	5 ~ 85	0.4	—	—	—	< 0.5	< 0.1	
气相合成法	—	4	> 57	—	< 0.002	—	< 0.002	< 3	—	
热分解法	0.2	12	> 95	0.01	< 0.005	< 0.005	—	< 2.0	< 0.2	

表 2.4-15　不同厂家生产的氮化硅粉体的特性

制备方法	炭热还原氮化（固－气）	硅粉氮化（固－气）		$SiCl_4 + NH_3$（气－气）	
生产厂家	东芝（日本）	HC Stack（德国）		GTE Sylvnia（美国）	
粉末型号	n[a]	H1	LC12	SN402	SN502
金属杂质总量	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
非金属杂质总量/%	4.1	1.7	1.7	4.6	1.1
α 相含量/%	88	92	94		~ 56
β 相含量/%	5	4	3		~ 3
无定形 Si_3N_4/%				92	~ 39
SiO_2 含量/%	5.6	2.4	3.0	7.5	1.9
Si_3N_4 总量（根据相分析计算）/%	93.2	96.3	96.6	91.9	98
Si_3N_4 总量（根据氮含量计算）/%	92.4	95.6	95.5	90.3	97.4
比表面积(BET 法)/（$m^2 \cdot g^{-1}$）	5				
粒度/μm	0.4 ~ 1.5	0.1 ~ 3	0.1 ~ 1	0.1 ~ 1.5	0.2 ~ 2
松装密度 /$g \cdot cm^{-3}$	0.20	0.37	0.40	0.18	0.10
振实密度 /（$g \cdot cm^{-3}$）	0.43	0.64	0.87	0.26	0.26
粉末形态	部分聚集	松散	松散	松散	聚集
颗粒形状	均匀、球状	球状不规则	均匀球状	均匀球状	球状和纤维状

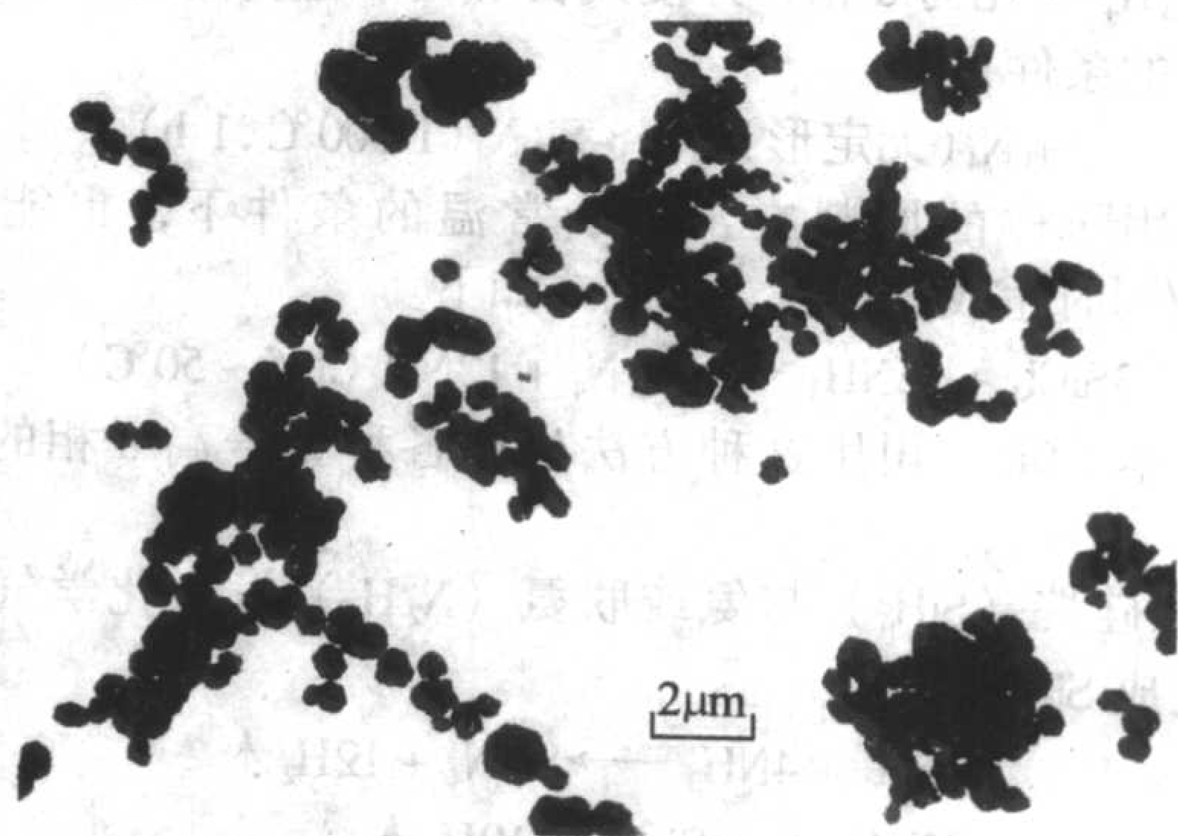


图 2.4-47　添加催化剂的 SiO_2 炭热还原氮化法制备的 α-Si_3N_4 粉体

3.3.2　氮化硅坯体的成形及生坯处理

（1）氮化硅陶瓷的成形方法

成形技术是制备陶瓷部件的前提，尤其是制备复杂形状陶瓷部件的关键技术。由于 Si_3N_4 细粉或单质硅细粉均属于瘠性粉体，在成形前需混以成形助剂，使其利于黏合、塑化或悬浮，提高成形生坯的密度。几乎所有传统的或新颖的陶瓷成形方法，都可以用于 Si_3N_4 陶瓷坯体的成形。主要以压力、可塑、浇注等方式进行，如半干压成形、等静压成形（CIP）、喷射成形、可塑法成形（挤压法和捣打法）、注浆成形、热压铸成形和注射成形（ceramics injection moulding）、压滤成形工艺和流延法等。

随着高性能陶瓷的应用与研究日益活跃，尤其是高性能 Si_3N_4 陶瓷的逐步产业化，传统的成形方法如半干压、注浆等已不能完全满足各行业对 Si_3N_4 陶瓷性能、制品形状、成本等多方面的要求。为扩大 Si_3N_4 部件的应用范围，减少机械加工量，近十年来，在国际范围内，成形工艺有了重大的突破，产生了许多新的成形工艺［如离心注模（centrifugal casting）］、低温凝聚（temperature induced flocculation）、凝胶注模（gelcasting）、直接凝固（Direct Coagulation Casting，DCC），来获得高均匀性、高稳定性及高固相含量的浆料，以制备形状复杂、近净尺寸、高性能的 Si_3N_4 制品，再近无余量地烧结。有些特殊形状和尺寸的坯体，还需成形后再辅助以机械加工等。

（2）生坯处理

Si_3N_4 陶瓷生坯的排胶或脱蜡工序是根据某些成形工艺特定安排的。对于黏合剂用量较少的生坯，排胶过程不必以单独的工序出现，可在烧结升温时进行。一般来说，黏合剂可以在烧结炉内挥发、燃烧，并造成还原气氛，对 Si_3N_4 的烧结无影响，但若使用较多的有机黏合剂成形的生坯，如可塑法成形的生坯，则应考虑在生坯干燥后继续升温以排除胶质，以减少对烧结设备内部的污染。脱蜡是采用热压铸成形的生坯所需的特殊处理工序，脱蜡过程是通过缓慢加热升温（10～50℃/h），使生坯中 15%左右的石蜡由固态变为液态，再变为气态，在氧化气氛中烧掉。为防止生坯在脱蜡过程中软化变形或坍塌，生坯脱蜡需事先装入匣钵中用足够的氧化铝或 Si_3N_4 细粉埋好，以支撑生坯，并吸附排出的蜡液，使石蜡在坯体外部氧化。脱蜡过程各个阶段的保温时间视坯件的厚薄而定，特别要注意升温速率，保证液态石蜡有充分的排出时间和防止生坯膨胀开裂。

3.3.3　氮化硅烧结

Si_3N_4 陶瓷作为高性能结构材料，必须保证制品的可靠性，为此必须使材料的性能尽可能稳定，尽量满足下列要求：从成形生坯到烧成陶瓷体都要防止热应力和机械应力集中，防止不同步烧结，尽量减少陶瓷体内的缺陷，避免各向异性；烧成的陶瓷体晶界相要尽可能少；烧成的陶瓷体晶粒要细；烧成的陶瓷体气孔率尽量低，体积密度尽量接近理论密度等。

由于 Si_3N_4 是一种共价键化合物，不能用一般的烧结方法达到致密化，因而长期未能制成有用的材料。直到 20 世纪 60 年代初左右，才用热压方法制成了致密氮化硅材料。随后其他制备致密氮化硅的烧结工艺相继研制成功。依据烧结机理，Si_3N_4 陶瓷大致可分为利用氮化反应的反应烧结和利用外加助剂的致密烧结法两大类。前者是借助合成过程、边反应边烧结实现致密化的；而后者则采用一般陶瓷烧结方法，借助粉末表面能推动坯内的物质迁移，填充空隙，排除气孔，使坯体收缩致密来制备陶瓷的。氮化硅陶瓷材料的烧结方式目前主要有反应烧结、反应烧结重烧结、常压烧结、热压烧结、气压烧结及热等静压烧结工艺。主要烧结方法分述如下。

（1）反应烧结或反应结合氮化硅

反应烧结或反应结合氮化硅是在工业化生产中最早使用制造 Si_3N_4 陶瓷的方法。它是用硅粉或硅粉和 Si_3N_4 粉的混合粉成形后直接氮化反应烧结或在 1 200℃左右通氮气进行预氮化，之后机加工成所需零件，再在氮气气氛中 1 100～1 500℃ 左右进行最终氮化烧结制成 Si_3N_4 陶瓷，反应烧结 Si_3N_4 陶瓷流程如图 2.4-48 所示。反应烧结工艺要求相对简单，设备投资也较少，制品价格比较低廉，适于大批量生产。反应烧结基于下述反应：



$$3Si(s) + 2N_2(g) \Longrightarrow Si_3N_4(s)$$

控制素坯密度和氮化工艺是获得性能优良反应烧结 Si_3N_4 制品的关键，其工艺特点主要表现在烧结和成形上。

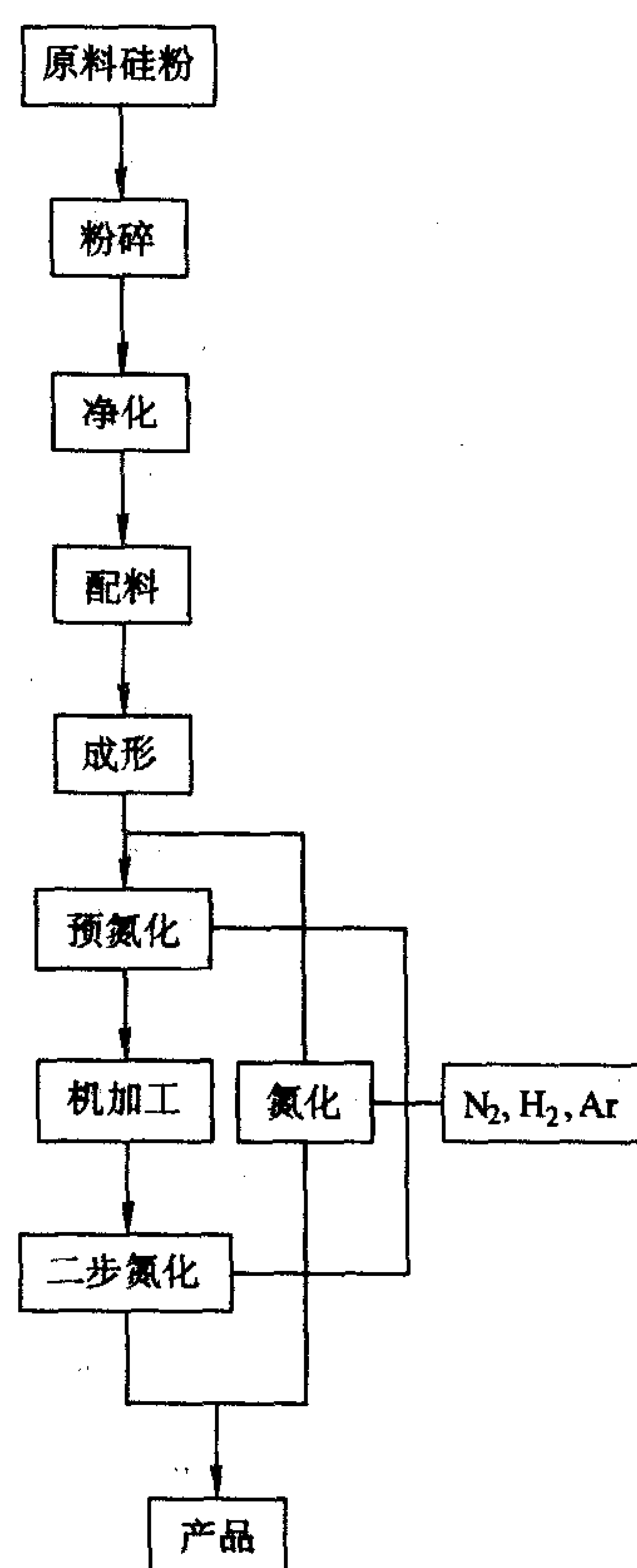


图 2.4-48　反应烧结氮化硅陶瓷流程图

① 反应烧结 Si_3N_4 的整个合成、烧结过程中，1 100～1 300℃ 是反应剧烈进行的温度区间，此时大量放热，由于气－固体系中温度平衡较慢，极易造成局部积热和硅粉熔融、聚成液团，不仅造成反应生成的 Si_3N_4 晶粒粗大，而且熔化的硅阻塞了通孔，阻止氮气进一步渗入压坯，从而反应不完全，较多的游离硅残留在坯体内，同时形成空洞，影响制品的质量，因此控制反应进程是保证反应烧结 Si_3N_4 烧结质量的关键，它主要靠控制升温速率、实行阶梯式保温和冲淡氮化气氛来实现，常用分段升温法、"气耗定升温"法（nitrogen-demand nitriding）（氮化升温可以用计算机根据反应情况进行程序控制）和同时通入氩气（按 $N_2:H_2=3.5:1$ 的体积比例），降低硅氮反应剧烈时氮的分压从而降低气体的扩散系数等方法来达到减缓反应速率的目的。也正因为硅粉氮化反应需要控制，所以反应烧结 Si_3N_4 的氮化周期一般较长。

② 由于合成与烧结一步完成，不发生一般烧结过程中的收缩现象，烧结前后坯体尺寸变化很小（线收缩约为

1%，坯体的体积变化仅在0.10%～0.05%之间)。硅粉的密度为2.3 g/cm^3，Si_3N_4 密度为3.187 g/cm^3，因此形成 Si_3N_4 时有21.7%的体积膨胀，经扩散传质，增加这部分体积填补坯体内硅粉颗粒间30%～50%的空隙，形成新的交织结构，使坯体致密化程度和强度提高，在没有显著的坯体收缩的情况下实现烧结。

③ 反应烧结 Si_3N_4 材料显微结构由针毛状 α-Si_3N_4 构成的网络和等柱状 β-Si_3N_4、1%～5%的残留硅、杂质和12%～30%气孔组成。α 相在低于硅的熔点以下形成，β 相在接近和高于硅的熔点形成和长大。反应温度较低时，得到较高的 α/β 比和较细的组织。气孔尺寸分布相当宽，从相互连通的直径为0.01～10 μm的小气孔到50 μm孤立大气孔，大气孔的形成与杂质相有关。当杂质相（如 Fe_xSi）形成低共熔点时（此温度低于最高氮化温度1 450℃），会发生"流硅"，留下大气孔。

④ 虽然反应烧结 Si_3N_4 材料的力学性能比其他致密烧结工艺的低，但此法烧成后变形量小，通过预氮化-机械加工-全氮化的工艺，可用来制造尺寸精确、复杂形状的部件，是制备加工精度要求较高的 Si_3N_4 制品的常用方法，这是区别于其他陶瓷烧结的一个工艺特点。另外，原料中不需添加额外的烧结助剂，因此高温下材料强度不会明显降低。要把两个零件焊接时，只需将其连接在一起进行氮化。

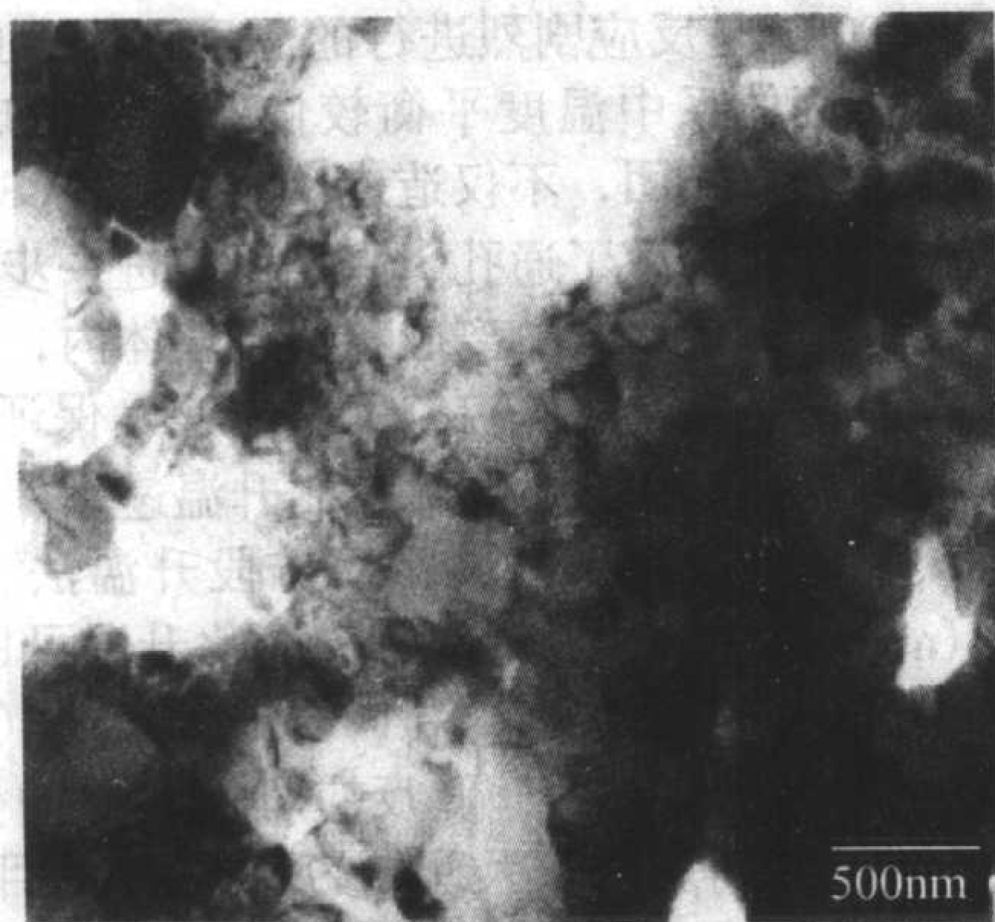
⑤ 组成硅坯的粉体表面往往会有氧化膜包覆，阻碍反应进行，另外反应烧结 Si_3N_4 陶瓷制品在尺寸上还受氮化深度和反应机理的限制，因此难以烧结厚、大的制品，为此常采取两种类似粉体活化的处理方法来促进氮化的起始反应。一种是通入还原性气体（氢气或一氧化碳），在1 100℃以前通入氢气（按 $N_2:H_2=95:5$ 的体积比例），以除去硅粉表面的二氧化硅薄膜。为使活化反应深入到硅坯内部，可在600～900℃交替进行通入低于常压的含氢气氛和抽真空，反复3次以上，这样还能同时净化炉膛，改善炉内气氛。另一种促进硅氮合成反应的方法是直接在硅粉中添加固体催化剂，尤其对于厚度大于10 mm的制品，必须加入催化剂，例如 Fe_2O_3、CaF_2、BaF_2 或 C 等，加入量1%～4%左右。含0.8% Fe_2O_3 的硅粉在1 300～1 400℃时转化为 Si_3N_4 的速度比纯硅粉大5～10倍。但 Fe_2O_3 的添加量不能过多，随着含量的增加，硅氮反应活化能有所降低，坯体会残存较多的游离硅，如加入3.2% Fe_2O_3 的硅坯在1 300℃氮化，结果有10%的游离硅存在于 Si_3N_4 坯体内，因此必须严格控制 Fe_2O_3 的添加量，测定硅粉加工过程中混入的铁含量是十分必要的。Fe_2O_3 在氮化反应终止后，以游离铁的形式存在于 Si_3N_4 坯体内，可通过酸处理除去。但是，有些催化剂易形成低熔点共熔物而极大地破坏陶瓷的高温性能，为此常在配合料中加入一部分 Si_3N_4 粉末，不但促进反应完全，而且有利于尚未反应的硅粉发生氮化反应。

⑥ 一般反应烧结获得的 Si_3N_4 陶瓷密度较硅粉素坯密度增加55%左右，即为 Si_3N_4 理论密度的85%左右，比用其他工艺烧结的 Si_3N_4 陶瓷的密度都要低。Si_3N_4 陶瓷密度与成形后生坯的密度有一定的对应关系，在同样的反应烧结条件下，由密度较低的生坯得到的 Si_3N_4 陶瓷的密度也较低，但用于反应烧结法的生坯密度并不是越高越好，因为氮化时硅坯应有足够的通道使氮气扩散进去，并在生成 Si_3N_4 时填补空隙，适合的硅坯密度在1.4～1.7 g/cm^3 之间，再经过氮化烧结获得的 Si_3N_4 制品可达到理论密度的80%以上。要提高成形后硅坯的密度，可在真空惰性气氛（氩气）中，在1 100～1 420℃（硅熔点）的温度下进行预烧结，此时硅细粉颗粒间由于存在杂质会形成共熔液相，使硅坯收缩5%以上。如图2.4-49所示为添加6%（质量分数）Y_2O_3-2%（质量分数）MgO的 Si_3N_4 反应烧结样品（1 380℃氮化）内部的TEM图像。可以发现在内部有许多孔洞，许多 Si_3N_4 颗粒呈等轴状，而且很细小，三叉晶界比较细小，但也是由非晶相组成的。

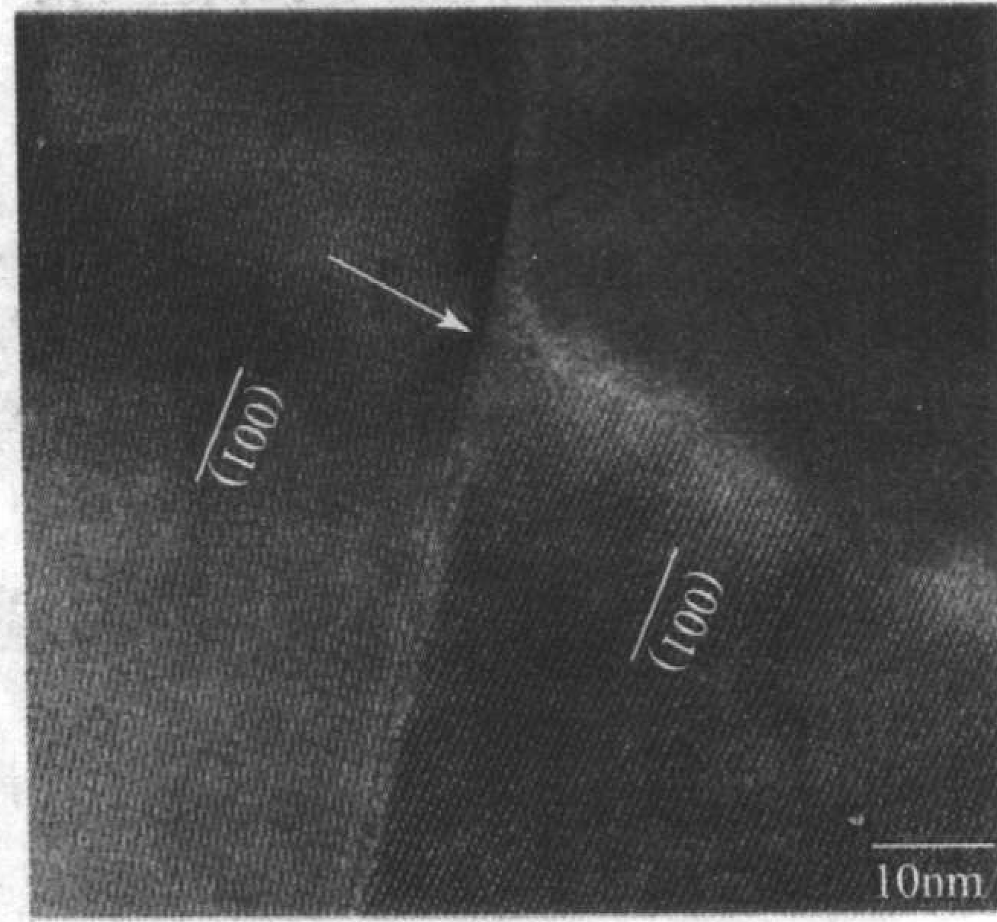
(2) 烧结高密度、高强度的氮化硅陶瓷

由于通常的反应烧结 Si_3N_4 陶瓷含有较高的气孔率，以致影响了机械强度和高温下的耐腐蚀性，限制了 Si_3N_4 陶瓷在苛刻环境中的使用，于是迫使材料学家们寻找烧结高密度、高强度 Si_3N_4 陶瓷的新途径。人们自然设想到直接由 Si_3N_4 粉烧结成陶瓷，这样可以把生坯做得尽可能密实，无需为氮气的扩散而留下开口气孔。然而，Si_3N_4 是强共价键化合物，即使在高温下，硅和氮原子的扩散系数也很小；此外较高的烧结温度下，Si_3N_4 已具有很大的蒸气压，对致密化无贡献的表面扩散、蒸发凝聚已占有很大优势。上述这些因素决定了纯 Si_3N_4 无法依靠固相烧结达到致密化，解决这个问题常用的方法是加入少量烧结助剂，通过液相烧结成致密体。烧结助剂在 Si_3N_4 陶瓷烧结中占据重要的地位。

1) 烧结助剂的使用　烧结助剂的一般作用是在烧结温度下出现液相，通过液相本身的表面张力对坯体内部的晶粒产生拉紧作用，同时发生黏滞流动，填充坯体内部的孔隙，促使晶粒重排、相互靠拢，彼此黏结，随后，坯体内的大部分气孔沿着晶界缓慢移动被排除，致使坯体发生收缩，密度大幅度提高。在液相烧结过程中，还发生溶解与沉析作用。在正常情况下，细颗粒比大颗粒易溶解，坯体内一些极细的颗粒首先溶解后向较大的颗粒沉析，而大颗粒的长大则较缓慢，这就使晶粒趋向均匀和坯体趋向致密。



(a)低倍图像



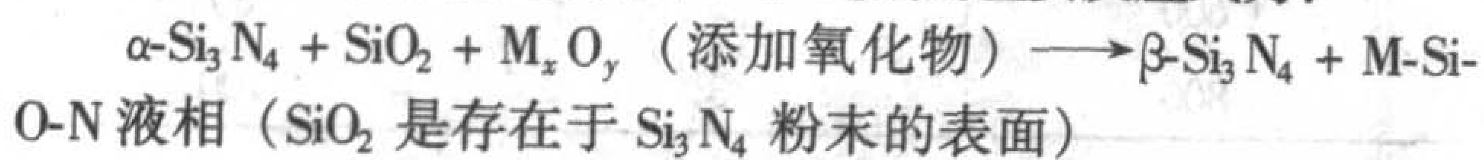
(b)晶粒三叉晶界的高分辨率像

图2.4-49　添加6%（质量分数）Y_2O_3-2%（质量分数）MgO的 Si_3N_4 反应烧结样品（1 380℃氮化）内部的TEM图像

由于烧结助剂等第二、第三相组分容易在 Si_3N_4 晶界中形成玻璃相，影响制品的抗高温蠕变的能力，因此烧结助剂的选择和烧结工艺的相应改进都是值得研究的。烧结助剂的种类繁多，包括各种氧化物、氮化物、硼化物、氟化物和其他一些盐类。早期使用的烧结助剂为 MgO、Y_2O_3、Al_2O_3 等，以后为了改进 Si_3N_4 陶瓷的高温性能，发展了许多种类的烧结助剂，大致可以分为三类，第一类为不与 Si_3N_4 形成固溶体的金属氧化物或其混合物，它是在高温下与 Si_3N_4 表面的 SiO_2 反应形成液相促进烧结，冷却后形成非晶或部分结晶的晶界相存在于 Si_3N_4 晶粒之间，包括 MgO、Y_2O_3、La_2O_3、Dy_2O_3、Nd_2O_3、Al_2O_3、ZrO_2、Li_2O、SrO、CeO_2、Sc_2O_3 等金属氧化物及 $YAlO_3$、$MgAl_2O_4$、$ZrSiO_4$ 等混合氧化物；第二类烧结助剂为能与 Si_3N_4 形成固溶体的金属氧化物或非氧化物，它们与 SiO_2 形成的液相在烧结末期固溶到 Si_3N_4 中，形成固溶体，如 Al_2O_3 + AlN、Y_2O_3 + AlN、BeO 等氧化物和 AlN、$BeSiN_4$、YN 等氮化物；第三类为非氧化物添加剂或其混合物，如 Mg_3N_2、Be_3N_2、ZrN、TiN、ZrC、WC、WSi_2、Zr + AlN、TiC、TiC + Co、Ti（C，N）、CaF_2 等。

适合的添加剂必须具备以下条件：在高温条件下与 Si_3N_4 粉末表面的 SiO_2 反应生成液相，液相的黏度、表面张力适当，最好能在烧成完成后形成晶界析出相或溶入晶格以免影响高温性能，液相能起 α-Si_3N_4 与 β-Si_3N_4 相变载体的作用，利用溶解、扩散、沉淀原理而实现致密化。在 Si_3N_4 粉末中加入添加剂的种类、数量不同，在高温下形成液相的性质和数量也随之变化，对烧结的促进作用也不相同。助剂含量低时，存在较多的气孔，晶粒小而均匀，强度不高。随着助剂含量的增加，气孔减少，烧结体密度提高，材料内部晶粒之间的结合力随之增强，强度升高，Si_3N_4 晶粒逐渐发育良好，并且具有相当的长径比。若液相含量进一步增加，则会使烧成后晶界处残留大量的玻璃相。研究表明，当存在大量晶界第二相时，材料的力学性能会由非晶态的晶界控制。

2）α-Si_3N_4 粉体为原料致密化烧结机理　高 α-Si_3N_4 含量的起始粉末常被用来制备 Si_3N_4 陶瓷，因为高 α-Si_3N_4 含量的粉体烧结时存在 α 相向 β 相的相变过程，有利于得到包含有小直径、高长径比晶粒的 Si_3N_4 陶瓷，此结构对裂纹扩展起到桥联、分叉、偏转作用，从而显著提高材料的断裂韧度。按照 Kingery 的液相模型，烧结可分为三个阶段，第一阶段为颗粒重排（≥1 350℃），这时收缩速度和程度取决于液相的体积和黏度，此阶段也是 α→β 相变准备阶段。第二阶段，溶解-扩散-再沉淀过程（1 450～1 600℃），α 相溶解，β 相析出，此时的收缩可用下式来表示，$\Delta V/V_0 \propto t^{1/n}$，其中 t 为时间；n 的数值与添加的烧结助剂种类有关，即与控制烧结速度因素有关。若溶解或沉淀是速度控制过程，则 $n=3$；若扩散过程是速度控制阶段，且假设颗粒为非球形，此阶段已开始发生相转变，则 $n=5$。第三阶段为晶粒长大（≥1 600℃），β 相粗化，气孔成为封闭气孔和封闭气孔最后排除，制品最终密度达到理论值的95%以上。实验证明，不同烧结助剂在三个阶段的贡献不一。此法的主要反应式为：



α-Si_3N_4 + SiO_2 + M_xO_y（添加氧化物）$\longrightarrow$ β-Si_3N_4 + M-Si-O-N 液相（SiO_2 是存在于 Si_3N_4 粉末的表面）

3）β-Si_3N_4 粉体为原料致密化烧结机理

如上所述，α 相是热力学不稳定相，在溶解-扩散-再沉淀-晶粒生长这一液相烧结过程中，由于 α→β 相变带来的巨大生长驱动力易促使颗粒异常生长，而颗粒的异常生长总伴随着气孔、裂纹、位错等缺陷在大颗粒内或其周围的生长，成为材料的断裂源，大大降低陶瓷的强度及性能稳定性，一般 α-Si_3N_4 粉末烧结的陶瓷的韦伯模数最高只有 20 左右。另外，由于相变的复杂性，导致晶粒异常生长难以得到有效控制，因此由高 α 相含量高的粉末所得材料的均匀性、重复性难以得到保证。20 世纪 90 年代以来有许多材料科学家提出用高含量 β-Si_3N_4 粉末作为起始原料，替代以前惯用的高含量 α-Si_3N_4 粉体，并采用液相烧结来获得致密的 Si_3N_4 陶瓷。因为当起始粉末采用高 β 相时，相变不成为影响微结构的主要因素，晶粒生长驱动力小，可以生长晶核多，晶粒生长速率小，晶粒异常生长现象易控制，从而得到短柱状和等轴状颗粒交织排列而成的均匀结构的致密 Si_3N_4 陶瓷材料。在以 β-Si_3N_4 为起始原料的烧结中，采用热压及气压烧结都已获得了致密的材料。也就是说，烧结中的 α→β 相变对致密化不是必不可少的。通过选择起始 β-Si_3N_4 晶粒分布及烧结工艺，由 β-Si_3N_4 粉末也可获得原位补强 Si_3N_4 陶瓷，断裂韧度可达 10.3 $MPa \cdot m^{1/2}$，韦伯模数为 53，而同样的烧结助剂及工艺，由 α-Si_3N_4 粉末得到的陶瓷的韦伯模数只有 9。将一定比例 β 相 Si_3N_4 晶须或等轴粒子加入到 α-Si_3N_4 粉末中，可以控制晶粒异常长大，形成尺寸均一的 β-Si_3N_4 棒晶及等轴晶的混合物，可解决 α-Si_3N_4 粉体为原料制备 Si_3N_4 陶瓷存在的显微结构难控制的问题。

（3）各种致密氮化硅陶瓷制备方法

1）常压烧结氮化硅　常压烧结 Si_3N_4 陶瓷是以 Si_3N_4 粉体为原料。依靠液相烧结的原理发展起来的，由于烧结时没有外加驱动力，而依靠粉体表面张力作为烧结动力，因此一般必须采用高比表面积、高 α 相的 Si_3N_4 粉（α-Si_3N_4 占 80% 以上），再添加较多的各种烧结助剂，然后将成形好的素坯放入碳管炉内，在 0.1 MPa N_2 气氛中于 1 700～1 800℃保温数小时完成烧结，可以获得相对密度 95% 左右的烧结体，烧成的制品会产生 16%～26% 的线收缩，易使制品开裂变形，这与反应烧结 Si_3N_4 有很大的不同。为了克服制品致密度不高的缺点，可采用硅粉代替部分 Si_3N_4，经过氮化自烧结的反应填隙再烧结方法得到了烧成收缩小和致密度高的 Si_3N_4 陶瓷。添加 5%MgO + 5%CeO_2（质量分数）的 Si_3N_4 常压烧结的 TEM 图像如图 2.4-50 所示，样品的抗弯强度为 1 100 MPa，长晶粒的是 β-Si_3N_4，在三叉晶界甚至在 Si_3N_4 晶界处仍留有玻璃相。

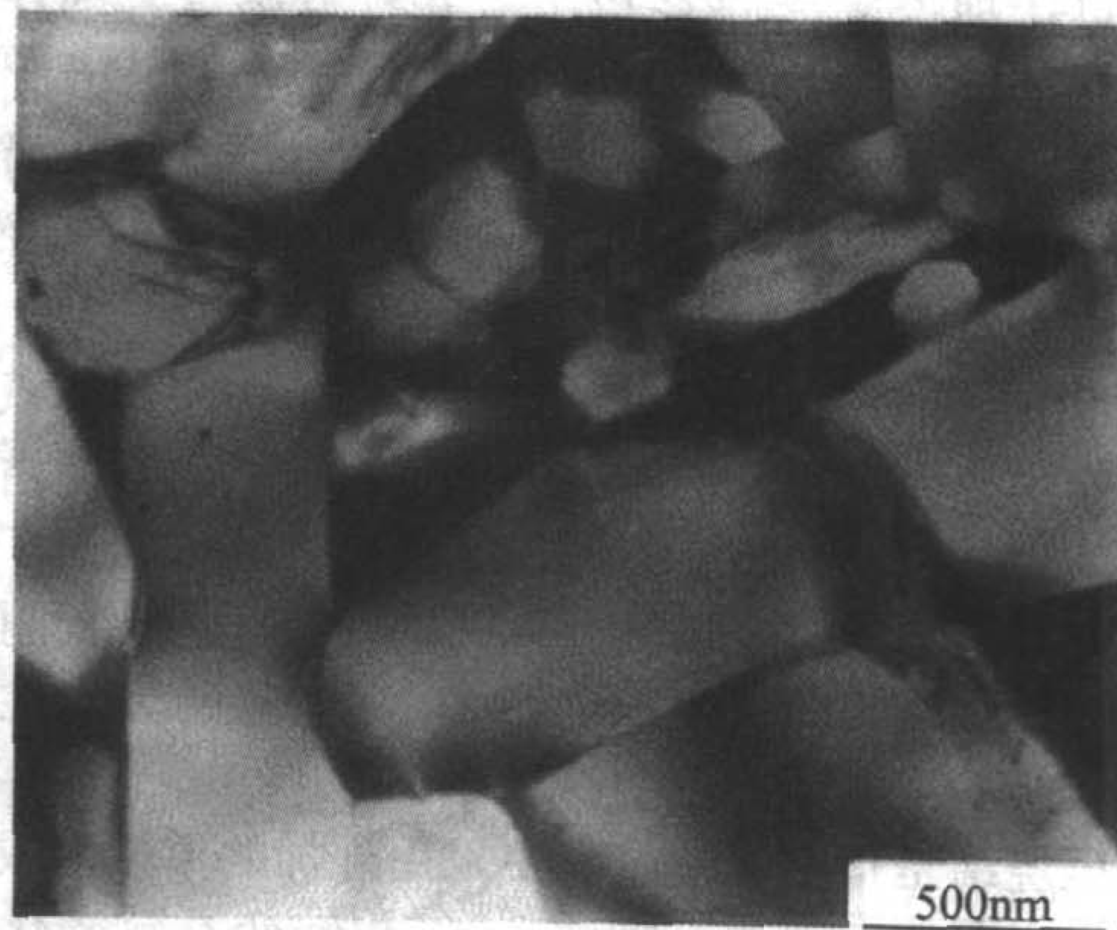


图 2.4-50　添加 5%MgO + 5%CeO_2（质量分数）的 Si_3N_4 于 1 800℃ 常压烧结 60 min 的 TEM 照片

为防止过多玻璃相界的生成、晶型产生畸变及制品高温强度降低和蠕变性能变差，因此一般控制烧结助剂的总量在 7% 以下。与此同时，由于烧结温度已接近 Si_3N_4 的分解温度，此时分解压力已较大，为避免样品在烧结过程中挥发而引起材料性能下降，除小心控制温度外，烧结时必须使用埋粉，使样品周围产生一个局部气相平衡环境，以减少挥发引起失重。

总之，常压烧结 Si_3N_4 制品，工艺简单，用途较广泛，是一种适宜复杂形状、批量生产的、较为经济的制造方法，其缺点是对尺寸较大的厚壁坯体难以达到充分烧结，制品强度较低，因此只在力学性能要求不苛刻的场合才具有很大的推广前景。

2）反应重烧结氮化硅　Si_3N_4 的素坯密度一般较低（依据不同成形工艺，约为理论密度的45%～55%），烧结后的 Si_3N_4 陶瓷通常有15%～20%线收缩，因此对于制备复杂形状的制品，尺寸控制比较困难。虽然反应烧结 Si_3N_4 具有产品尺寸与素坯尺寸基本相同、不需要昂贵的机械加工、可精确地制造形状较复杂的制品的优点，但产品密度一般只能达到2.2～2.7 g/cm³，强度也低于350 MPa。为此，人们将反应烧结和常压烧结结合起来，提出了 Si_3N_4 的重烧结工艺，将含有添加剂的反应烧结 Si_3N_4 制品在较高温度下再次烧结，使之进一步致密化，因此它是在充分保证反应烧结 Si_3N_4 制品优点的同时，提高产品的密度与强度的一种烧结技术。

反应重烧结 Si_3N_4 分两步走，第一步是以硅粉为原料，按通常的反应烧结工艺，使毛坯氮化烧结，得到的就是用以重烧结的前驱材料，该过程不受液相控制，烧结助剂尚未起作用；第二步再利用已具有70%～85%理论密度的反应烧结制品，在烧结助剂存在的情况下，N_2 气氛中经1 800℃左右高温重新烧结，这一步受液相烧结控制，重烧结过程中坯体收缩相当小，一般不超过6.5%，重烧结收缩小的原因与硅粉氮化体积增加有关。

重烧结的过程与常压烧结相比，虽然同是受液相控制、发生晶粒重排和溶解-沉析作用，却有明显差异。这是因为在一般无压烧结 Si_3N_4 的生坯内，Si_3N_4 颗粒之间的作用力非常弱，一旦有液相生成，颗粒很容易在液相表面张力的作用下，相互靠拢重排；而作为重烧结前驱材料的反应烧结 Si_3N_4 晶粒，则有待晶界物质在高温下转化，并在外应力下产生蠕变变形或溶解成液相时才有可能发生重排，所以重烧结需要更高的温度才能实现。晶粒的重排和溶解-沉析作用使重烧结的 Si_3N_4 坯体致密。

为防止 SiO 挥发或溅失而引起坯件失重，前驱材料应置于密封的 Si_3N_4 质坩埚内，且放在埋粉中。重烧结制品的最终密度可达理论密度98%以上，其抗弯强度在500 MPa以上，最高可达1 000 MPa，可与热压 Si_3N_4 媲美，因此重烧结技术是烧结较高强度及密度、复杂形状 Si_3N_4 制品的有效工艺之一，收缩变形小，复杂部件的冷加工余量小是其最大优点，缺点是对硅粉的粒度要求严格，工艺周期长。

3）热压烧结氮化硅　常压烧结 Si_3N_4 主要依靠液相表面张力的作用产生黏性流动而使坯体致密，然而往往由于烧结过程中闭合气孔的收缩，引起内部气压升高，抵消了作为烧结推动力的表面张力，使气孔无法彻底排除，从而阻止了坯体的进一步致密，而且常压烧结 Si_3N_4 陶瓷的力学性能往往不高。

热压烧结是指在烧结过程中采用外加的单轴向或双轴向压力作为主要的推动力来加快 $\alpha\rightarrow\beta$ 相转变及致密化速度的烧结技术。在耐高温的石墨模具中，添加烧结助剂的粉料受热的同时又受机械压力而产生移动，随着温度的升高，粉体颗粒间的摩擦力、粉体变形的阻力都比常温下受压时大大减小，原来松散的粉体就在模具中形成了较为致密的坯体。等到温度升到烧结温度点时，不仅因为液相的产生而促进了坯体烧结，而且 Si_3N_4 晶粒在高温、外加压力作用下还会产生塑性流动、晶界间的滑移，填补了坯体内的气孔，使坯体烧结致密。热压烧结 Si_3N_4 采用的粉料一般要求 α 相占95%以上，由于有外加压力的作用，烧结助剂的用量可少于常压烧结，而且能在较短的时间、较低的温度条件下获得接近理论密度的 Si_3N_4 烧结体。

加压与升温可同时进行，也可分先后进行，在通常的设备条件下，可采用分段加压的热压工艺。从理论上说，热压的温度应选在出现液相以上，一般为1 700～1 800℃。压力选在能使高温坯体内部发生塑性流动即可，一般是20～40 MPa。至于热压的时间，有十几分钟，也有1 h以上完成，除了要保证坯体致密烧结之外，还要保证 α-Si_3N_4 有足够的时间全部转化为 β-Si_3N_4，但时间不能过长，否则会使材料性能下降。热压完成后，可在低于热压温度下保温一段时间，以利于晶界玻璃相的结晶化，提高热压 Si_3N_4 的高温强度。

普通的热压烧结 Si_3N_4 烧结时间短，粉料没有充分的时间发生重烧结，即使有重结晶也不完全，这有利于材料达到晶粒细小、质地均匀、密度高的要求。热压烧结无需成形和黏结剂，依靠外力的作用，成形与烧结成为一个连续的过程，这是热压烧结的特点。热压烧结得到的氮化硅陶瓷材料的致密度和性能都比较好，烧结工艺十分简单，适合于实验室材料研究。然而，热压 Si_3N_4 在烧结过程中主要受轴向外力的作用，坯件的致密程度和晶体的生长都带有一定的方向性，以致性能上产生各向异性，在与热压面平行及垂直方向上有差异，机械强度会有20%～25%的差异，对实际应用有所影响。热压 Si_3N_4 生产效率较低，普通热压炉一次一般只生产一块片状坯件，仅能制备形状简单的样品，对于形状复杂的部件加工费用高，并且要制作专门的石墨模具，制品价格昂贵，较难以批量化生产。

4）热等静压烧结氮化硅　热等静压烧结（HIP）与热压烧结的区别是它使材料在加热过程中经受各向均衡的气体压力，它具有冷等静压和热压的综合效果，其基本工艺为：将粉料或预压好的坯料装入壳体中（此壳体加热后具有塑性），然后放入气体介质中，向气体介质施加压力，使其作用在壳体表面，在气体压力和温度的共同作用下获得形状与壳体内表面初始形状相符、尺寸成比例减小的制品。

热等静压致密陶瓷可分为三种：Si_3N_4 粉体成形后坯体的热等静压、反应烧结 Si_3N_4 的热等静压（添加烧结助剂）、烧结 Si_3N_4 制品的热等静压。对于前两种工艺，在进行热等静压前坯体有开口气孔，为达到致密的效果，应将坯体置于透气的容器中，在使用预先烧结过、密度高于理论密度93%的 Si_3N_4 时，就不一定非要密封。烧成温度一般为1 700～2 000℃，等静压压力为100～200 MPa，保温、保压1～5 h烧成。对于 $\alpha\rightarrow\beta$ 相变，压力影响十分明显（如表2.4-16所示）。降温后，坯件表面的玻璃包覆物因线膨胀系数差别大，在冷凝后会剥落，清除掉包覆物即可得到制品。在烧结过程中，要用氩、氮、氦等气体保护，以防坯件、包覆材料和发热体挡热屏等氧化或分解。

表2.4-16　压力对 α-$Si_3N_4\rightarrow\beta$-Si_3N_4 相变的影响

温度/℃	压力/GPa	相变量/%
1 500	3	约20
1 600	3	80
1 800	3	100

等静压烧结能得到完全致密的 Si_3N_4 烧结体，所需的烧结助剂比热压烧结少得多（1%以下），甚至可以不用烧结助剂，烧结温度也可降低，制得的坯体即可达到理论密度，这样就保证了材料的高温强度，而且因为是等静压烧成，所以制品具有优良的各向同性，性能大大提高且波动极小，任何方向的强度都能达到热压法最强方向的强度。热等静压能制备形状复杂、尺寸精密的产品，其中包括大型制品，不需要

大的机械加工。但等静压烧结设备复杂昂贵，需要采用玻璃封套，工艺复杂，生产成本高，较难以实现批量、连续生产。

5）气压烧结氮化硅　Si_3N_4 陶瓷的烧结存在致密化和热分解这一矛盾，常压烧结和重烧结通常要在 1 700 ~ 1 850℃高温下完成，然而这并不能完全避免 Si_3N_4 及与其添加剂反应的产物高温分解而引起组分偏差。热压法虽可大大减少烧失量，但不经济，且也不能在高于 Si_3N_4 分解温度(1 900℃)下烧结。1976 年日本学者 M.Mitomo 最早提出气氛压力烧结(GPS) 的概念，通过提高氮气压力（一般小于10 MPa)，抑制 Si_3N_4 的热分解，从而可以在超过 1 900℃以上的温度下进行烧结，这样 GPS 可以用常压烧结 1/2 或 1/3 量的烧结助剂即可将氮化硅烧结致密，并使氮更易浸入样品，有利于富氮相的形成，从而获得均匀性好、重复性易控制和性能尤其是高温性能更优异的 Si_3N_4 陶瓷。

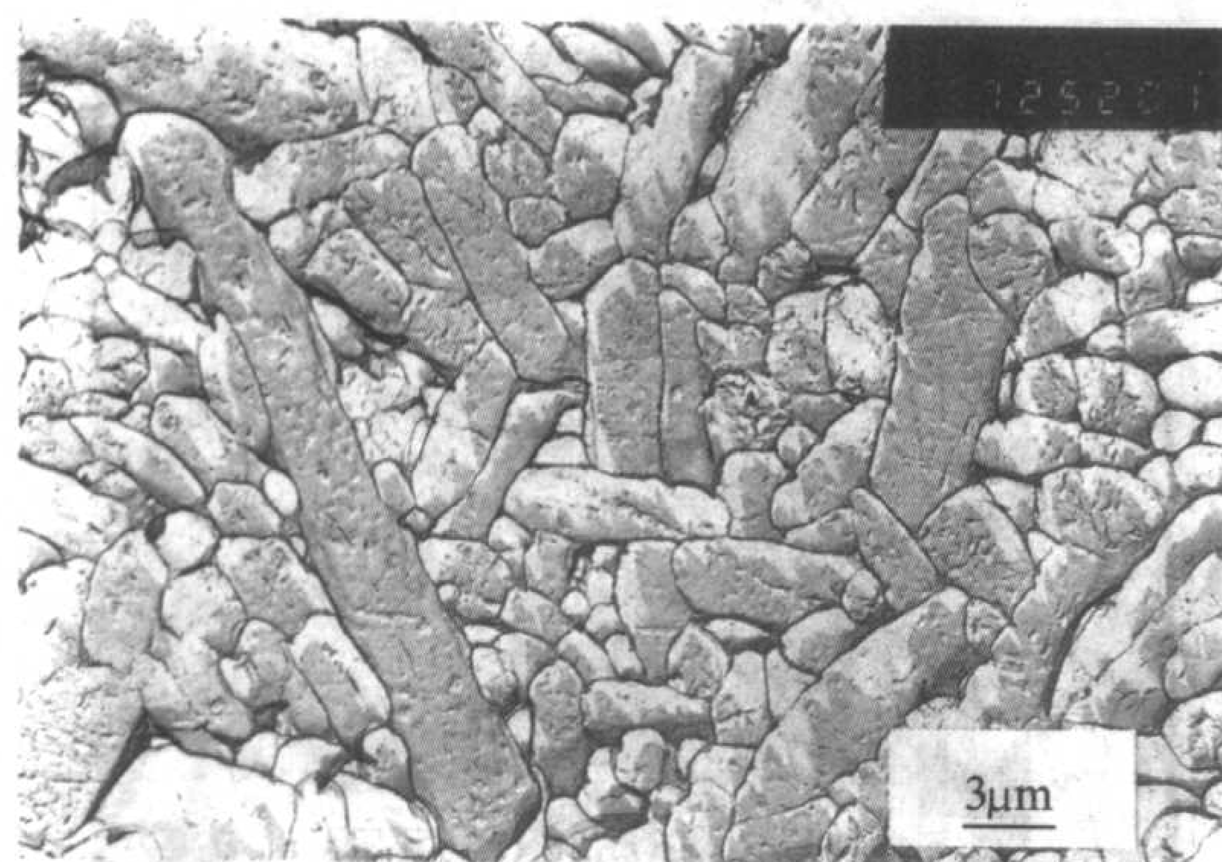
气压烧结 Si_3N_4 常分两步进行：第一步，0.1 ~ 0.5 MPa 氮气压力，1 600 ~ 1 900℃；第二步，氮气或氩气压力大于 1 MPa，1 850 ~ 2 000℃。第一步过程中，原料中的烧结助剂熔化，Si_3N_4 晶粒发生重排，α-Si_3N_4 转化为 β-Si_3N_4 及溶解-析出过程中部分晶粒长大，此时材料达到了 95% 的理论密度，材料表面气孔都闭合，这是关键的环节，否则残余开气孔在第二步的高气压下不能闭合，而使材料不能致密；第二步在高气压下，升高烧结温度，Si_3N_4 通过液相的扩散过程加快，大晶粒开始快速长大、小晶粒消失即发生所谓的 Ostwald ripening 成熟过程，某些晶粒长大成柱状，形成原位增韧 Si_3N_4 陶瓷。

Si_3N_4 的 $\alpha \to \beta$ 相变过程是通过液相进行的，没有液相，则较难于发生 $\alpha \to \beta$ 相变，而 α-Si_3N_4 在液相中的溶解度和原子扩散速率取决于液相的黏度和 Si_3N_4 的饱和度。一般认为，氮在硅酸盐液相中的溶解度受液相组成、氮气压力及温度的影响。烧结过程中液相中氮的含量随氮气压力和温度的增加而增加，这就决定了气压烧结过程中的致密化、相变和晶粒长大完全不同于常压和热压烧结。气压烧结过程中由于高压氮气的溶解，增加了液相的含氮量，因而使液相黏度增大，同时使 α-Si_3N_4 在液相中的溶解速度大大减慢，从而使相变速度减慢，相变在致密化中间阶段完成。致密化和晶粒长大的主要过程是由于 Ostwald ripening 过程即细小 β-Si_3N_4 晶粒溶解并在粗大 β-Si_3N_4 晶粒上析出过程引起的。

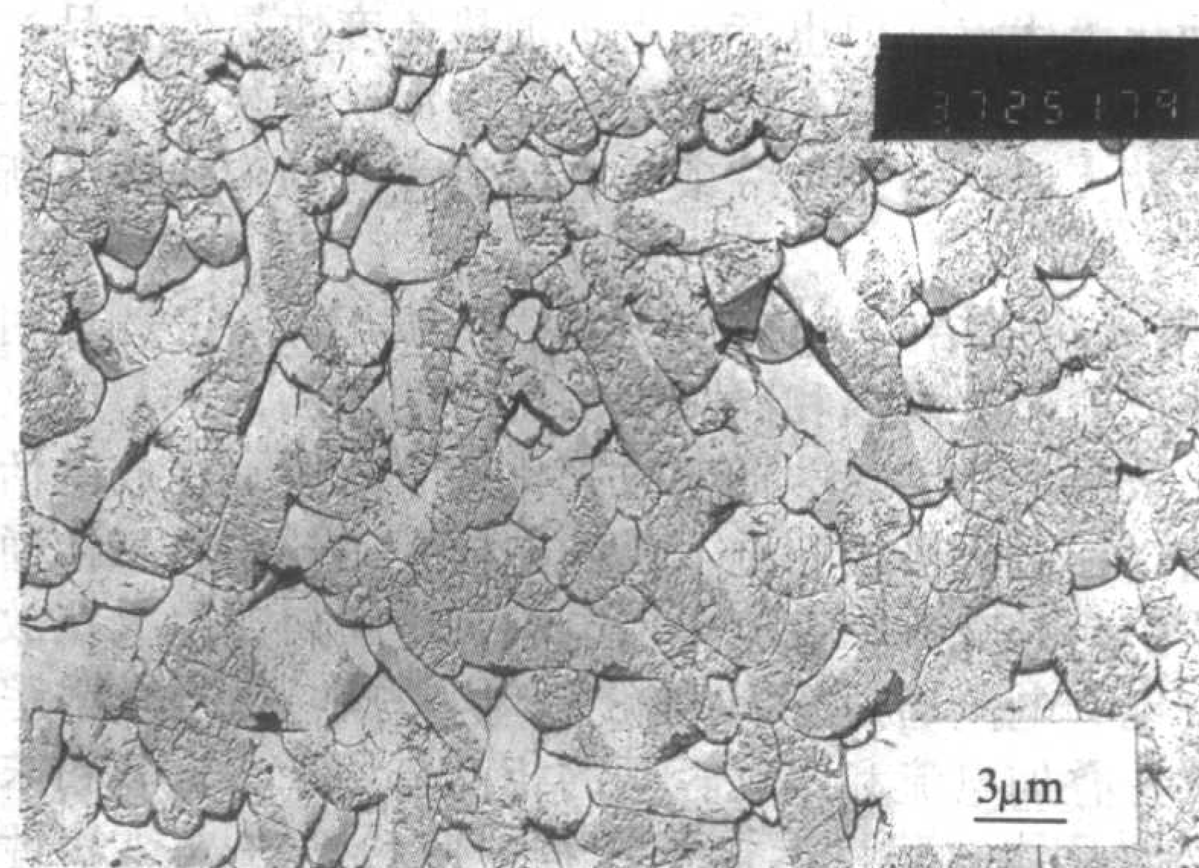
如图 2.4-51 所示为一组于 1 900℃不同氮气压力下经过保温后 Si_3N_4 试样的电子显微照片。试样 A 的显微结构均匀性较差，其晶粒较为粗大，该试样的抗弯强度为 588 MPa，而抗弯强度高达 800 MPa 以上的 B 和 C 试样，其显微结构明显优于试样 A，呈现了晶粒精细、均匀性好的特性，特别 C 是其具有最佳的显微结构，该试样 D 的抗弯强度为 855 MPa。试样 D 的显微结构由于高长径比晶粒的不均匀分布，导致了材料的抗弯强度明显下降，尽管试样 D 的密度与试样 C 相差甚微，分别为 3.26 g/cm^3 和 3.27 g/cm^3，但由于显微结构的差异，它们的强度性能相差显著，试样 D 的抗弯强度仅为 547 MPa。因此可见，材料的强度性能对其显微结构的变化是十分敏感的。

在 GPS 工艺中，致密化主要贡献来自较高的温度，此时氮气压力主要是抑制 Si_3N_4 分解，较高的氮气压力能促进长柱状晶粒长大，因而样品具有高的断裂韧度；而在 HIP 工艺中，致密化贡献来自于气体的超高压，从而导致材料显微结构上的差别，HIP 样品具有均匀细晶结构，材料强度高。

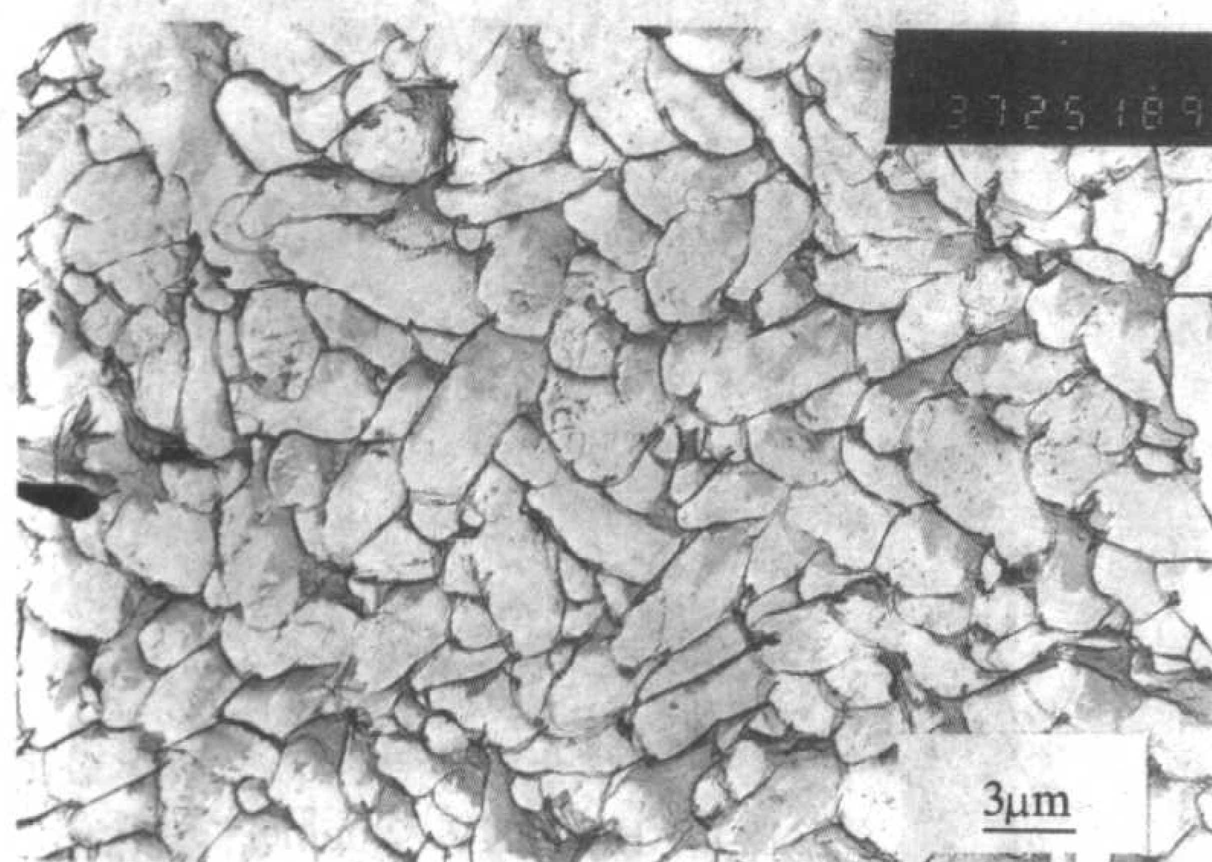
由于氮气压力较高，从而提高了 Si_3N_4 的分解温度，有利于扩大烧结助剂的选择范围，选用能形成高耐火度晶界相的助烧剂和显著降低烧结助剂用量，以提高材料的高温性能。



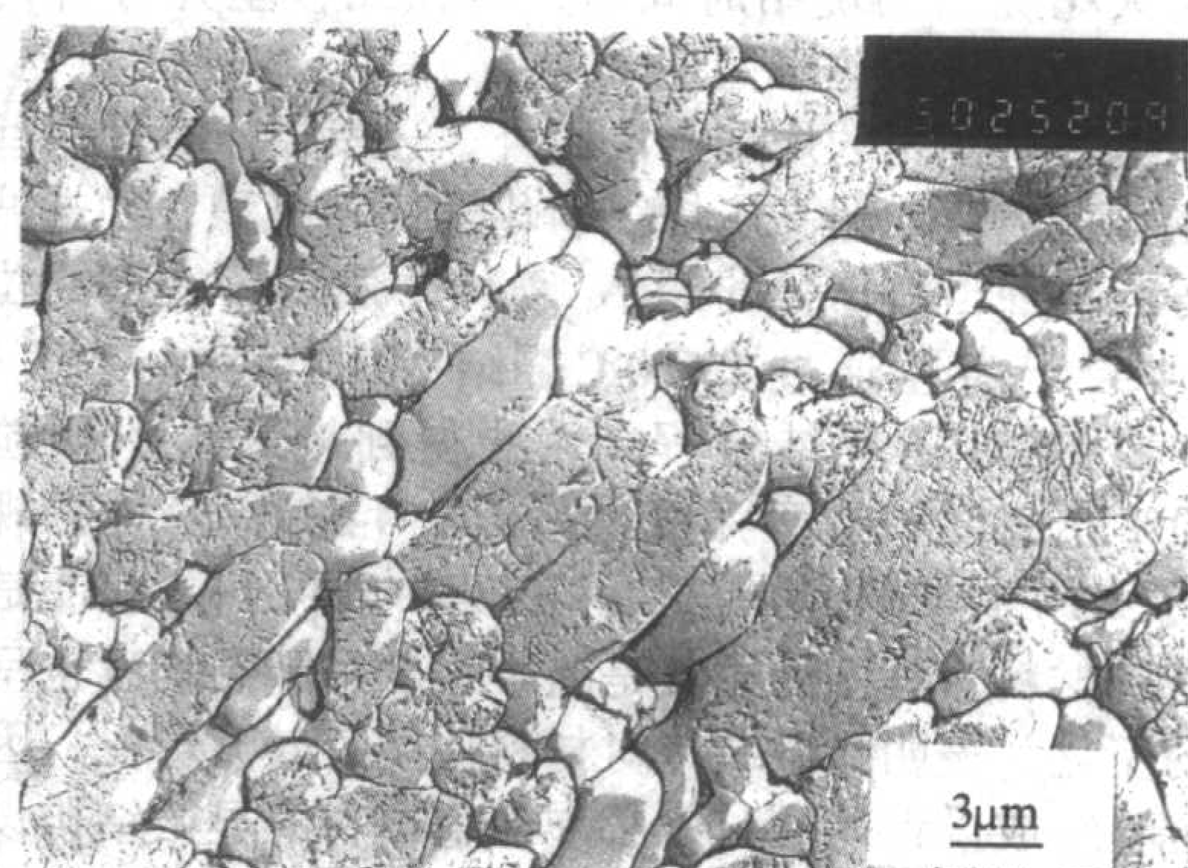
(a) 0.5MPa



(b) 3.0MPa



(c) 6.0MPa



(d) 9.0MPa

图 2.4-51　1 900℃气压烧结 3 h Si_3N_4 试样的电子显微照片

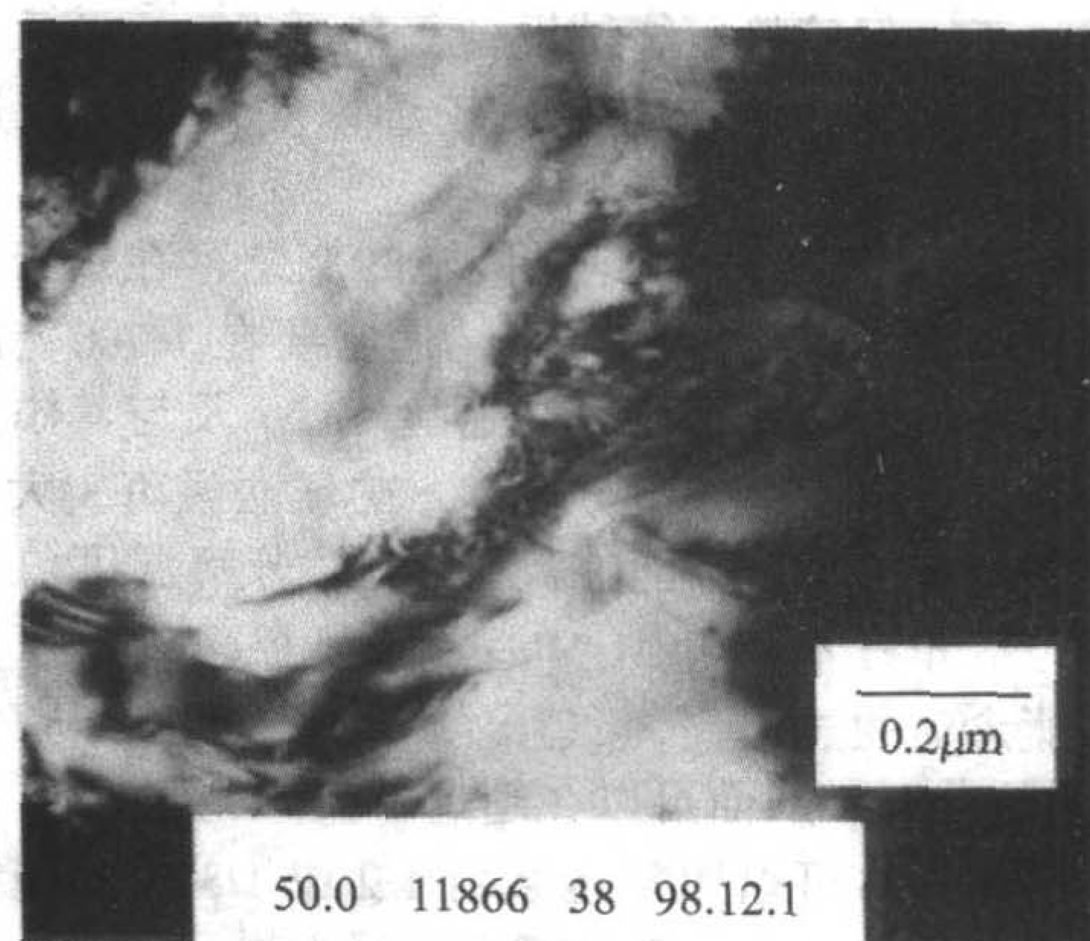
GPS易于制造形状复杂和大尺寸的制品，在制备材质均匀、性能优异且稳定的Si_3N_4材料及批量生产方面是一种强有力的烧结手段。高氮压炉设备相对热等静压炉简单，维护操作方便，运行费用低，所以生产成本不高。

6）微波烧结　微波烧结是利用陶瓷素坯内部的介电损耗发热来进行陶瓷烧结的一门新型技术，坯体内外整体性加热、升温速度比常规加热快50倍左右、热效率高、节能效果显著等成为其最大特点，大大缓解了常规加热所产生的热应力，可在低于常规烧结温度几百摄氏度下烧结出同样密度的制品。另外，由于微波烧结速度快、时间短，抑制了晶粒的长大，可以获得超细晶粒的显微结构，从而可显著改善材料的显微结构和宏观性能。目前关于Si_3N_4陶瓷的微波烧结报道不多，这可能是因为Si_3N_4陶瓷的低介电常数和低损耗的特性使其较难以实现微波加热，通过采用保温材料和选择适当的保温方式，对预烧结样品进行微波烧结，可获得较高密度、结构均匀的Si_3N_4烧结体，N_2压力的引入可有效地控制微波烧结过程中Si_3N_4的分解。微波烧结可大幅度降低Si_3N_4的致密化温度，提高相转变速度，缩短烧结时间，其力学性能也得到明显提高。

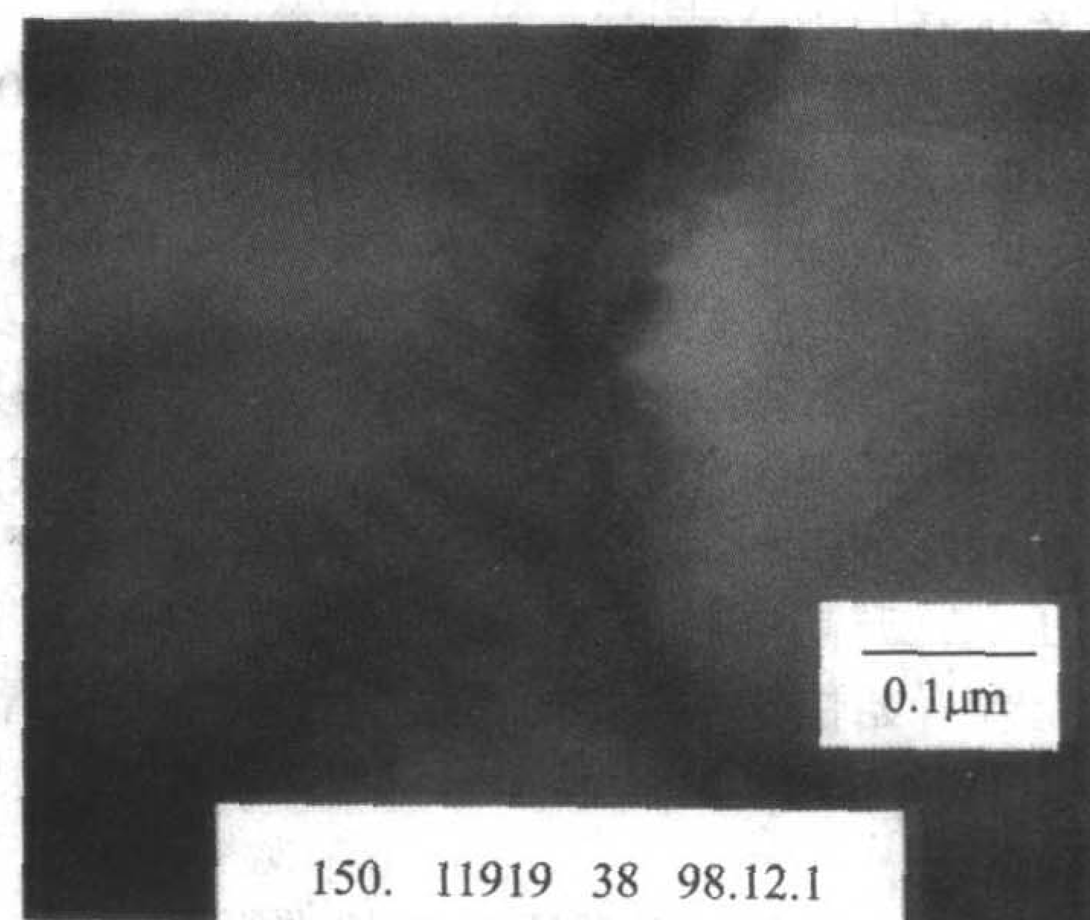
7）等离子体烧结　等离子体烧结是将陶瓷素坯放在等离子体发生器中，利用等离子体所特有的高温、高焓，快速烧成陶瓷的一种新工艺。目前有三种主要的产生高温等离子体的方法：直流阴极空腔放电法、高频感应等离子体和微波激发等离子体。工作时，先抽真空使气体压力降低至几托（1 Torr = 133.322 Pa），以便激发等离子体。等离子体产生后，再依据不同陶瓷材料的不同烧结温度而逐步升高压力，从数十托至几百托。获得稳定的高温等离子体后，素坯从垂直方向以每分钟几至几十毫米的速度通过等离子区，烧结成高密度、细晶粒的陶瓷材料。等离子体烧结具有烧结时间短，烧结体晶粒度小、性能优越，容易实现烧结工艺的一体化和自动化等优点。但也存在由于加热速度快易使样品产生开裂，随着温度的增高，物质的挥发也加剧等缺点。这一方法虽未成熟，但必将成为一项具有实用意义的陶瓷烧结新工艺。

8）电火花烧结　也称为电活化压力烧结。它是利用粉末间火花放电产生高温和同时施加压力的烧结方法。电火花烧结经历放电活化和热塑形变致密化两个阶段。在放电活化阶段，通过一对电极板和上下模冲向模腔内的粉料直接通入高频（或中频）交流和直流叠加电流，使粉料产生火花放电而发热（也有电流通过模具和粉末产生的热），同时跟踪施加轻压。在叠加电流和跟踪轻压的相互作用下，提高粉末的内能，增加晶体缺陷，活化了过程，使粉料进入热塑性状态。在热塑形变阶段，提高压制压力，过程同普通热压大致相同。电火花烧结的烧结时间短，可在几秒至几分钟内完成，所用压力比普通热压低。

除以上一些常用的烧结方法以外，还发展了其他一些烧结和致密化工艺，如超高压烧结、化学气相沉积、冲击波活化处理等。在冲击波活化的Si_3N_4粉体中发现了许多的位错（见图2.4-52），甚至通过1 600℃烧结后仍然存在一些。在随后的1 800℃热压烧结过程中，能得到较未活化颗粒高40%～50%的韧度和抗弯强度（见图2.4-53）。各种常规工艺制备的Si_3N_4材料性能见表2.4-17，由表可知，即使是同一种类型的材料，其性能尤其是断裂强度和断裂韧度也呈现相当大的变化，表明显微结构对材料性能有较大影响，因此在考虑材料组成设计的同时，必须注重材料的显微结构设计和相应的制备科学研究，才能使设计思想真正在研制的材料中得到体现，得到所期望性能的材料。Si_3N_4的主要烧结方法及特点见表2.4-18。

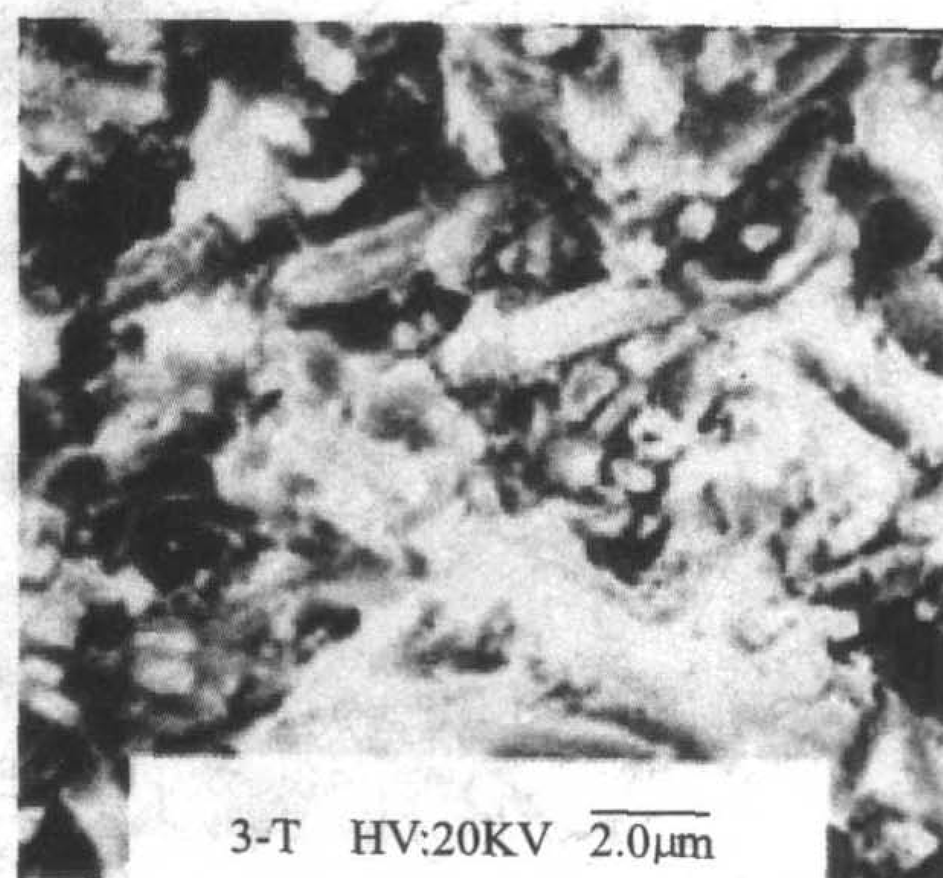


(a) 活性粉体(50000×)

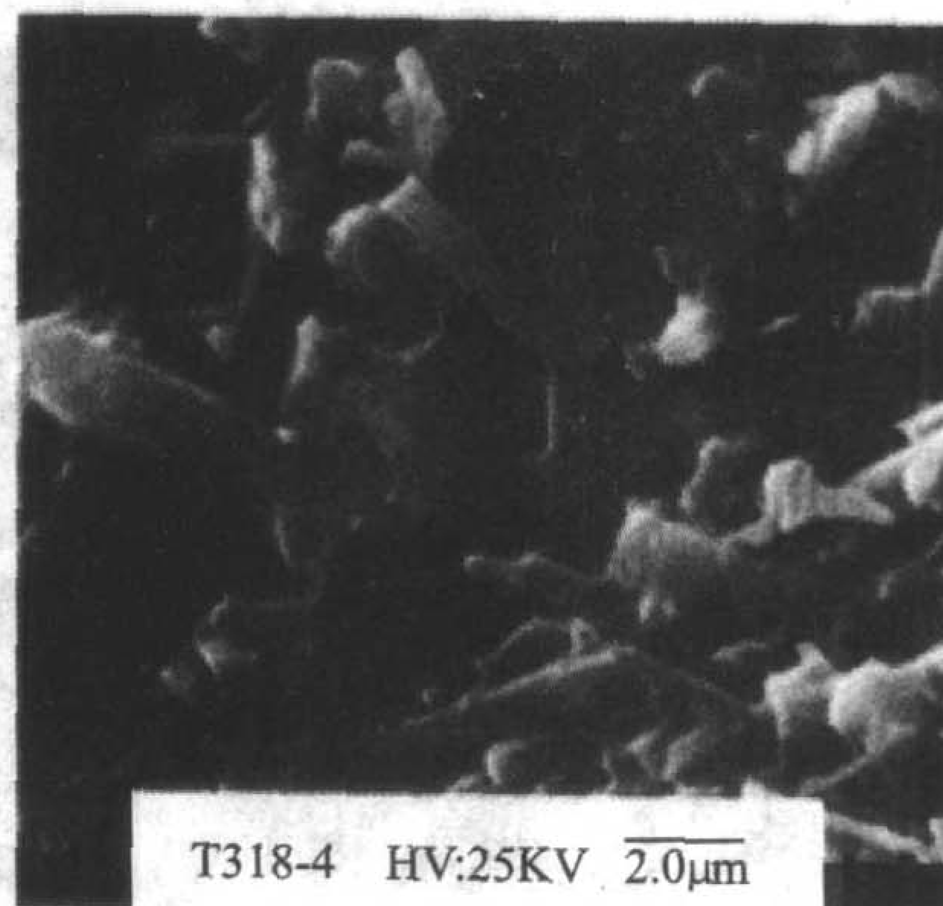


(b) 陶瓷烧结体(50000×)

图2.4-52　活化的Si_3N_4粉体的形貌和1 600℃烧结Si_3N_4陶瓷（显示位错群）



(a) 原始粉体



(b) 活化粉体

图2.4-53　1 800℃下烧结的陶瓷形貌对比

(4) 氮化硅陶瓷的晶界工程

众所周知，Si_3N_4 陶瓷其强度随温度升高都有较大幅度下降，这与 Si_3N_4 陶瓷液相烧结机理有关。添加的烧结助剂在高温时形成的液相有助于材料致密化，但在完成致密化作用后，除了能与 Si_3N_4 形成固溶体以外，形成的化合物和杂质都集中存在于晶界之中，因此致密的陶瓷其显微结构通常由主晶相以及非晶态的硅酸盐晶界相组成，晶界的状态（组成和形貌）是决定多晶陶瓷电性能、热性能和力学性能等诸性能的一个极其重要的因素。对于 Si_3N_4 陶瓷来说，晶界的强度尤其是晶界在高温下的强度是决定这类材料能否在高温工程应用的关键。

表 2.4-17　不同工艺制备的氮化硅陶瓷的力学性能

性能	反应烧结	反应烧结重烧结	热压烧结	气压烧结	热等静压烧结	反应烧结-热等静压	气压烧结-热等静压烧结
相对密度理论百分数	70 ~ 88	93 ~ 99	99 ~ 100	95 ~ 99		99 ~ 100	
弹性模量 E/GPa	120 ~ 250	280 ~ 300	310 ~ 330	260 ~ 320		310 ~ 330	
泊松比	0.20	0.23	0.27	0.25		0.23 ~	0.27
断裂强度 σ_f (25℃)/MPa	150 ~ 350	500 ~ 800	450 ~ 1 000	600 ~ 1 200	600 ~ 1 050	500 ~ 800	600 ~ 1 200
(1 350℃)	140 ~ 340	350 ~ 450	250 ~ 450	340 ~ 550	350 ~ 550	240 ~ 450	300 ~ 520
模数	19 ~ 40	10 ~ 20	15 ~ 30	10 ~ 20		20 ~ 30	
断裂韧度 K_{IC} /$MPa\cdot m^{1/2}$	1.5 ~ 2.8	4.0 ~ 5.5	4.2 ~ 7.0	5.0 ~ 8.5	4.2 ~ 7.0	2.0 ~ 5.8	4.0 ~ 8.0

表 2.4-18　氮化硅陶瓷的主要烧结方法及特点

烧结方法	原料	特征
反应烧结	Si	一般形状制品，气孔率 10% ~ 20%，尺寸精度良好，可加工形状复杂的制品，强度较低
重烧结	Si	一般形状制品，致密质，收缩率小，冷加工余量小
常压烧结	Si_3N_4	一般形状制品，致密质，低温下强度较高，高温下强度较低
气氛加压烧结	Si_3N_4 (Si)	致密质，低温下强度高，高温时强度下降，添加剂量减少
热压烧结	Si_3N_4	致密质，高强度，各向异性，不能制备形状复杂的零件
热等静压	Si_3N_4	致密质，结构均匀，强度高，可在不加添加剂的情况下制成形状复杂的烧结体
超高压烧结	Si_3N_4	致密质，微小片状，无添加剂
化学气相沉积	$SiCl_4$，NH_3	高纯度薄层产品，各向异性，厚坯不可用

一般认为晶界玻璃相的性能如强度、软化温度等由所添加的烧结助剂的种类和含量等因素控制，玻璃相的性能在很大程度上决定了 Si_3N_4 陶瓷材料的性能。MgO 是使用较早的氧化物添加剂，但其形成低熔点、低黏度的晶界相使 Si_3N_4 陶瓷的力学性能随温度升高急剧下降。针对这样一个问题，Katz 和 Gazza 等首先提出通过改变晶界的状态来提高 Si_3N_4 陶瓷的高温力学性能，即所谓的“晶界工程”（grain boundary engineering，GBE）。美国陆军材料和机械研究中心较早地开展了这方面的研究，当时研究的焦点仅停留在选择适合的添加剂上。Y_2O_3 添加剂的使用，使晶界工程取得了重大进展。Gazza 等的工作表明，添加 Y_2O_3 的热压 Si_3N_4，无论是室温强度还是高温强度均比添加 MgO 的热压 Si_3N_4 有较大的提高，高温抗蠕变和抗氧化能力也明显优于后者。与此同时，日本东芝公司则开展了以“晶界析晶”（grain boundary crystallization，GBC）为主的晶界性能改善工作，结果表明，添加 Y_2O_3 和 Al_2O_3 的 Si_3N_4 陶瓷经结晶化处理后，1 200℃的抗弯强度达到 965 MPa。GBE/GBC 战略的实施，使热压 Si_3N_4 的高温强度在近十年的时间中增加了近一个数量级。晶界工程和晶界设计已成为 Si_3N_4 陶瓷研究的一个极其重要和活跃的领域。提高 Si_3N_4 陶瓷晶界耐火度的主要途径（晶界相设计及晶界性能改善）主要有四个方面。

1）形成固溶体，净化晶界　在 20 世纪 70 年代，日本 Oyama 和英国学者 Jack 大致在同一时期发现：把 Al_2O_3、AlN 等加入到 Si_3N_4 粉末中进行热压得到了一种性能优良的新陶瓷——赛隆（sialon）。Al_2O_3 在 Si_3N_4 晶格中的固溶量可达 60% ~ 70%，形成单相的烧结体。在这种固溶体中，Si_3N_4 中的 Si 原子与氮原子分别可被 Al 原子与氧原子置换。这无疑减少了晶界玻璃相量，起到净化晶界的作用。Y_2O_3 和 Al_2O_3 复合添加剂可保证形成 Y-Si-Al-O-N 液相，降低 Si_3N_4 的烧结温度，可使 Si_3N_4 达到最佳烧结，制得高强度 Si_3N_4 陶瓷。当添加稀土氧化物和 Al_2O_3 后，可以提高液相中的氮含量而提高液相的黏度，这也有利于材料的高温力学性能的改善。随着研究的深入，发现许多烧结助剂具有这种减少或消除晶界相的作用，例如 Al_2O_3、Li_2O、CaO、Y_2O_3 和除 La、Ce 等以外的稀土氧化物与 AlN 等，在烧结过程中，它们与 Si_3N_4 颗粒表面的 SiO_2 反应形成的液相会固溶到 α-Si_3N_4、β-Si_3N_4 晶格中形成 α-sialon、β-sialon 固溶体陶瓷，从而起到净化晶界和改善 Si_3N_4 陶瓷的高温性能的作用。关于 sialon 的形成及性能参见本章下一节。

2）以高黏度、高熔点玻璃相强化晶界，提高玻璃相耐火度　MgO 作为 Si_3N_4 使用最早的添加剂，通过与 Si_3N_4 粒子表面的 SiO_2 在 1 500℃左右的高温下熔合生成液相，有效降低材料的烧成温度和制得高密度热压 Si_3N_4 材料，室温强度很高。Si_3N_4 粉中若含有钙、钾、钠杂质，出现液相的温度还可大幅度降低。冷却时，这种液相在 Si_3N_4 晶界上形成软化温度较低（1 000℃）的玻璃相，从而决定了该材料的高温强度和抗蠕变能力较低。

Loehman 首先发现氮玻璃的转变温度、软化温度、黏度、硬度和断裂韧度敏感地随着玻璃相中溶解的 N 含量的增加而增加。Drew 分别测定了含 N 为 0、5%、10%、18% 的黏度和软化温度，得到了同样的结果。同时在相同的 N 含量前提下，比较了金属离子对黏度的影响，发现在各个温度下，含 Y 的玻璃黏度 > Nd > Ca > Mg。这些研究为提高 Si_3N_4 晶界玻璃相的耐火度提供了参考，即要制造富 N 的晶界玻璃相；选用 Y 及稀土金属作为改性离子。引入稀土氧化物（Y_2O_3、La_2O_3、Sm_2O_3、Nd_2O_3、Yb_2O_3、$Y_2O_3 + La_2O_3$ 等）添加剂，以复杂氧氮化物的形式而在陶瓷结构中产生热强晶

界，具有较高的软化点和耐火度以及析晶的晶界结晶相，这就是材料在高温下具有高强度的主要原因。Si_3N_4 粉末中加入 Y_2O_3 后，Y_2O_3、Si_3N_4 与 SiO_2 在 1 700℃左右开始反应，形成 Y_2O_3-硅酸盐、$Y_5(SiO_4)_3N$、$2Y_2O_3$-Si_3ON_2 等一系列含氮的复杂玻璃相，这些玻璃相起到烧结剂的作用，促进 Si_3N_4 烧结。在烧结坯冷却过程中，这些玻璃相在 Si_3N_4 的晶界结晶析出熔点在 1 850℃以上的 $Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$ 相。由于玻璃相的晶化，因此以 Y_2O_3 为烧结助剂的 Si_3N_4 热压制品，玻璃相很少，有利于提高 Si_3N_4 材料的高温强度，这种材料的常温强度可达 1 400 MPa，1 200℃时强度为 1 000 MPa。该系统的另一特点是原料中存在的微量 Ca、Mg、Al 等杂质，有生成镁黄长石 [$Ca_2Mg(Si_2O_7)$] 和铝黄长石 [$Ca_2Al(SiAlO_7)$] 的可能。由于可以把 $Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$ 看成是 $Y_2Si[Si_2(O,N)_7]$，所以镁黄长石和铝黄长石与 $Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$ 有相同的结构，因此 $Ca_2Mg(Si_2O_7)$、$Ca_2Al(SiAlO_7)$ 与 $Y_2Si[Si_2(O,N)_7]$ 可形成简单固溶体，从而这些杂质能填入到 $Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$ 晶格中去。Y_2O_3 的常用量为 1.0%～3.3%，用量再多时高温强度虽好，但中温区（900～1 200℃）抗氧化性能较差。因为氧氮化物的氧化伴随有极大的体积效应，如当 $Y_2Si_3O_3N_4$ 相氧化时，体积增大 30%，在氧化介质中工作时，在晶界处易损坏。

3）促进玻璃相析晶，提高晶界耐火度　从相平衡角度考虑，烧结后的 Si_3N_4 陶瓷再经过一定时间的热处理，使晶界玻璃相通过热处理析出高熔点结晶相，这样一方面减少了晶界玻璃相量，并且也提高了晶界耐火度，从而改善了 Si_3N_4 陶瓷的高温性能。

Y_2O_3 和 Al_2O_3 是 Si_3N_4 常用的添加剂，它们在烧结过程中与 SiO_2 反应生成液相，促进 Si_3N_4 烧结。在烧结完成后，便以玻璃态形式残留在晶界上，若经过低于烧结温度的热处理，使 Si_3N_4 玻璃相中的 Si、Al、Y、O、N 以 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$（YAG）、$Y_2Si_2O_7$ 和 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 等高熔点化合物（YAG 的熔点高达 1 960℃，其余均在 1 800℃以上）形式析出，无疑可大幅度提高 Si_3N_4 陶瓷的晶界耐火度。经过适当控制热处理温度（如控制在 1 350℃），则可得到 Y-sialon-YAG 二相陶瓷，使材料的高温力学性能大为改善，材料的断裂韧度也显示了同样的高温稳定性。在抗蠕变能力上，Y-sialon-YAG 二相陶瓷明显优于 Y-sialon 玻璃，后者由于慢裂纹的生长导致了较大的蠕变量，而前者仅在很高的临界应力强度因子下才出现慢裂纹生长，并能支撑很大的蠕变应变。添加 CeO_2 的 Si_3N_4 陶瓷热处理后在晶界获得结晶完美的二次小晶粒，使晶界玻璃相大为下降，从而 Si_3N_4 高温力学性能得到提高。

玻璃质晶界相的结晶化是提高材料高温性能的一个途径，但由于晶界相结晶伴随着较大的体积变化，在 Si_3N_4 陶瓷中产生内应力，并可能使 Si_3N_4 陶瓷内部产生微裂纹，降低陶瓷的强度。添加 MgO-Al_2O_3 和 ZrO_2 的常压烧结 Si_3N_4 在纯净的氮气气氛中热处理时，晶界玻璃相中可析出莆青石晶体和玩火石晶体，热处理后的试样常温抗弯强度有所降低而高温抗弯强度大大提高，前者是由于莆青石与 Si_3N_4 晶体之间产生一定的残余应力的缘故，后者是由于晶界玻璃相减少，从而减轻了高温晶界软化作用。另外，晶化所需长时间的热处理也增加了生产成本，故该方法在应用上受到一定的限制。

4）通过氧化扩散，改变晶界组成　由于玻璃相与 SiO_2 可以单独存在，在 Si_3N_4 长时间氧化过程中，玻璃相与 Si_3N_4 表面的 SiO_2 形成了一对“扩散偶”，意味着试样内部的玻璃相和表面的 SiO_2 都存在一种在组成上趋于达到相平衡的倾向，玻璃相中的正离子（Mg 和其他杂质离子，不包括 Si）扩散到表面以达到组成上的平衡，由于正离子扩散出来而在玻璃相内部留下多余的 O 则与 Si_3N_4 反应生成 Si_2N_2O，外部的氧也能向里扩散，与 Si_3N_4 反应生成 Si_2N_2O。这种向外扩散的正离子和向内扩散的氧驱使组成点向 Si_3N_4-Si_2N_2O 连线移动，玻璃相则处于“变动着”的氧化进程，其结果使形成低熔点液相的杂质离子不断扩散到表面而提高了余下的玻璃相的软化温度，同时由于扩散作用，使玻璃相本身不断析出更耐火的第二相。处于非平衡态的玻璃相，在氧化过程中具有两个作用，一是可被作为快速扩散的连续通道；二是玻璃相本身进行氧化反应。经 1 400℃ 氧化 100 h 的 Si_3N_4-Mg_2SiO_4-Si_2N_2O 相区内的材料不仅蠕变速率大为降低，而且导致了蠕变机理的变化，即由原来的空洞控制蠕变转变为扩散控制的蠕变。而对于 Si-Y-O-N 系统，氧化处理同样可使材料的抗蠕变性能有所提高，但在该系统中未发现蠕变机理因氧化而有所变化。氧化处理同样也使高温抗弯强度显著提高，经 1 400℃ 氧化 300 h 的添加 MgO 的热压 Si_3N_4，在 1 400℃ 的抗弯强度比未氧化前提高 60%。这种方法虽然能在一定程度上改变晶界相组成，进而改善 Si_3N_4 陶瓷的高温力学性能，但是氧化产生的表面裂纹有时会使抗弯强度大大降低。

总之，晶界工程研究和晶界相设计，可使 Si_3N_4 陶瓷的晶界性能得到改善，材料的高温性能有了很大提高，为 Si_3N_4 陶瓷在高温工程和高技术领域应用打下了良好的基础。

（5）氮化硅陶瓷的性能与显微结构

对于任何一种 Si_3N_4 材料，其性能高低与显微结构有很大关系，影响性能的显微结构包括材料的密度、气孔率、气孔大小及其分布、颗粒尺寸及其分布、β-Si_3N_4 柱状晶的长径比和在材料中所占比例大小等。高性能材料除了要达到结构紧密均匀、没有明显气孔外，室温强度和断裂韧度等力学性能取决于 β-Si_3N_4 柱状晶的长径比和颗粒尺寸。当 α 相转变为 β 相时，晶粒由等轴状转变为长柱状，使强度和韧度增大，但一旦当 α→β 相转变完成后，就产生颗粒生长，使颗粒直径增大，导致性能下降。高长径比颗粒能使性能改善的原因是：相互连接的长柱状颗粒能较好地使抵抗裂纹扩展所需的能量提高。添加不同烧结助剂会产生不同的显微结构，一般来说，添加 MgO 的热压 Si_3N_4 的室温强度为 600 MPa，而添加 Y_2O_3 则为 800 MPa，这种差别主要是由于材料的显微结构不同。添加 MgO 组分的 Si_3N_4 较易致密，但 β-Si_3N_4 是等轴状的，而添加 Y_2O_3 组分由于液相黏度高，使 β-Si_3N_4 颗粒易沿 c 轴方向发育成为高长径比柱状颗粒，其结果使强度和断裂韧度均提高。此外，不同起始原料（α 相、β 相或添加粒晶等）、工艺参数（升温速率、保温时间、压力、温度）和烧结后热处理等也对显微结构及性能产生影响，烧结温度、保温时间是控制 α→β 相变的决定性因素，选择适宜的温度和较长的保温时间，可获得理想的显微组织结构。烧结温度对 α→β 相变有两方面的影响：温度过低，降低相变扩散速率和相变发生速率，最终导致 β-Si_3N_4 相对含量降低；温度过高（>1 800℃）会导致 Si_3N_4 分解，产生大量空穴阻碍物质的迁移和传递，不利于相变的发生和致密化，所以选择适当的烧结温度对获得理想的显微结构是十分重要的。慢速升温有利于长径比的提高，形成双峰粒分布。高压氮气的存在对液相组成也有影响，液相组分的变化会使烧结中的中间反应物或析出的晶界第二相组成发生变化，所以合理调节助烧剂的用量及成分，通过适当的烧结工艺，可以控制 Si_3N_4 陶瓷的显微结构。

如图 2.4-54 所示为添加不同量 Lu_2O_3 烧结助剂的热压 Si_3N_4 陶瓷的典型显微结构，对于添加 1.68%（质量分数）

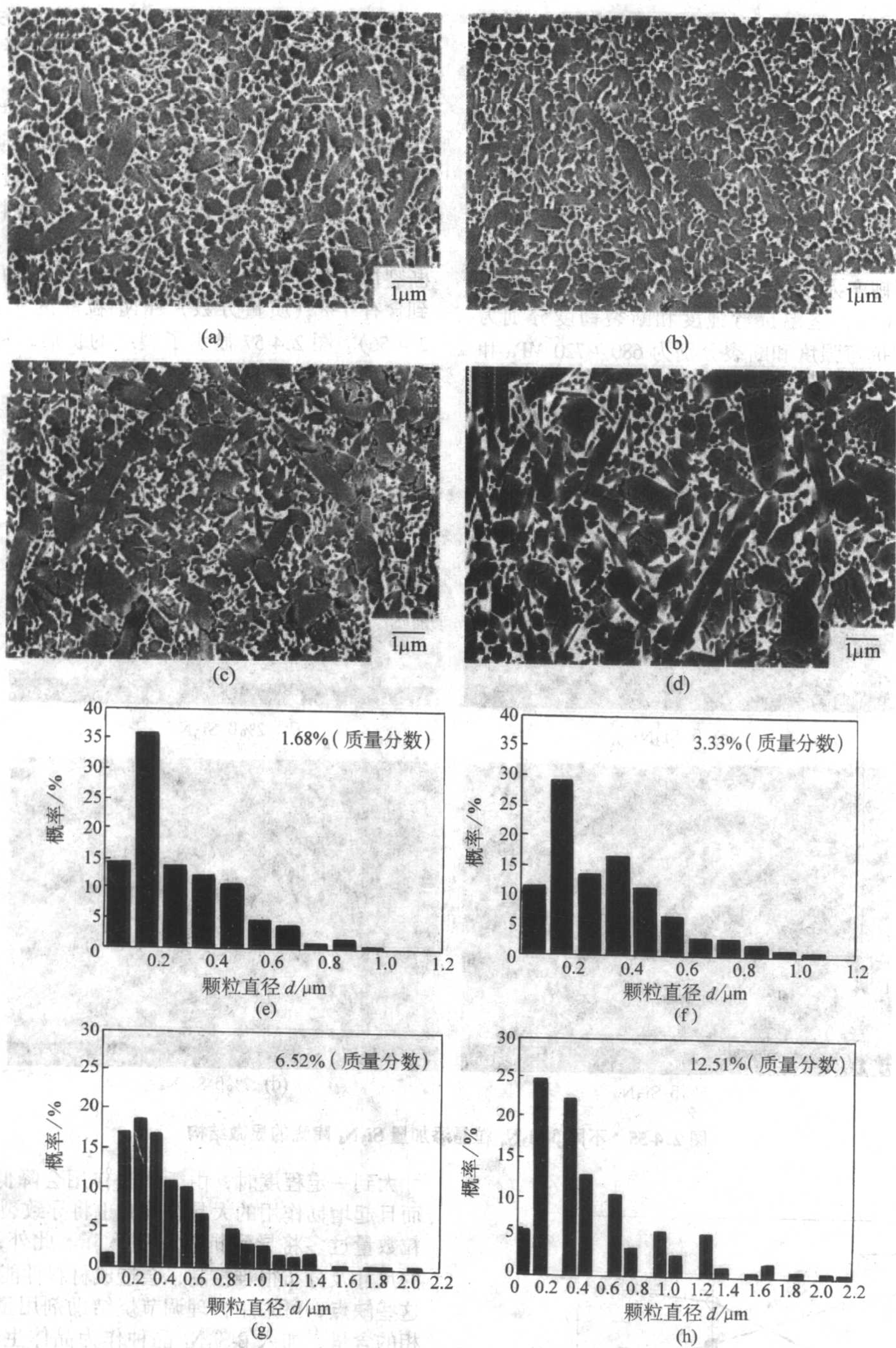


图 2.4-54　添加不同量 Lu_2O_3 烧结助剂的热压 Si_3N_4 陶瓷的典型显微结构

(a) 1.68%；(b) 3.33%；(c) 6.52%；(d) 12.51%（质量分数）。对应的晶粒尺寸分布如（e）、(f)、(g) 和 (h) 所示

Lu_2O_3 的 Si_3N_4 样品，长颗粒的 Si_3N_4 埋在细颗粒的 Si_3N_4 结构中，表明在烧结过程中发生了晶体生长，尽管烧结助剂的量比较少，随着烧结助剂用量的增加，晶粒变得粗大，特别是晶粒快速长大，长颗粒也随着烧结助剂的量而增多，这与烧结助剂促进 α→β 相转变有关。

3.4　氮化硅基复相材料

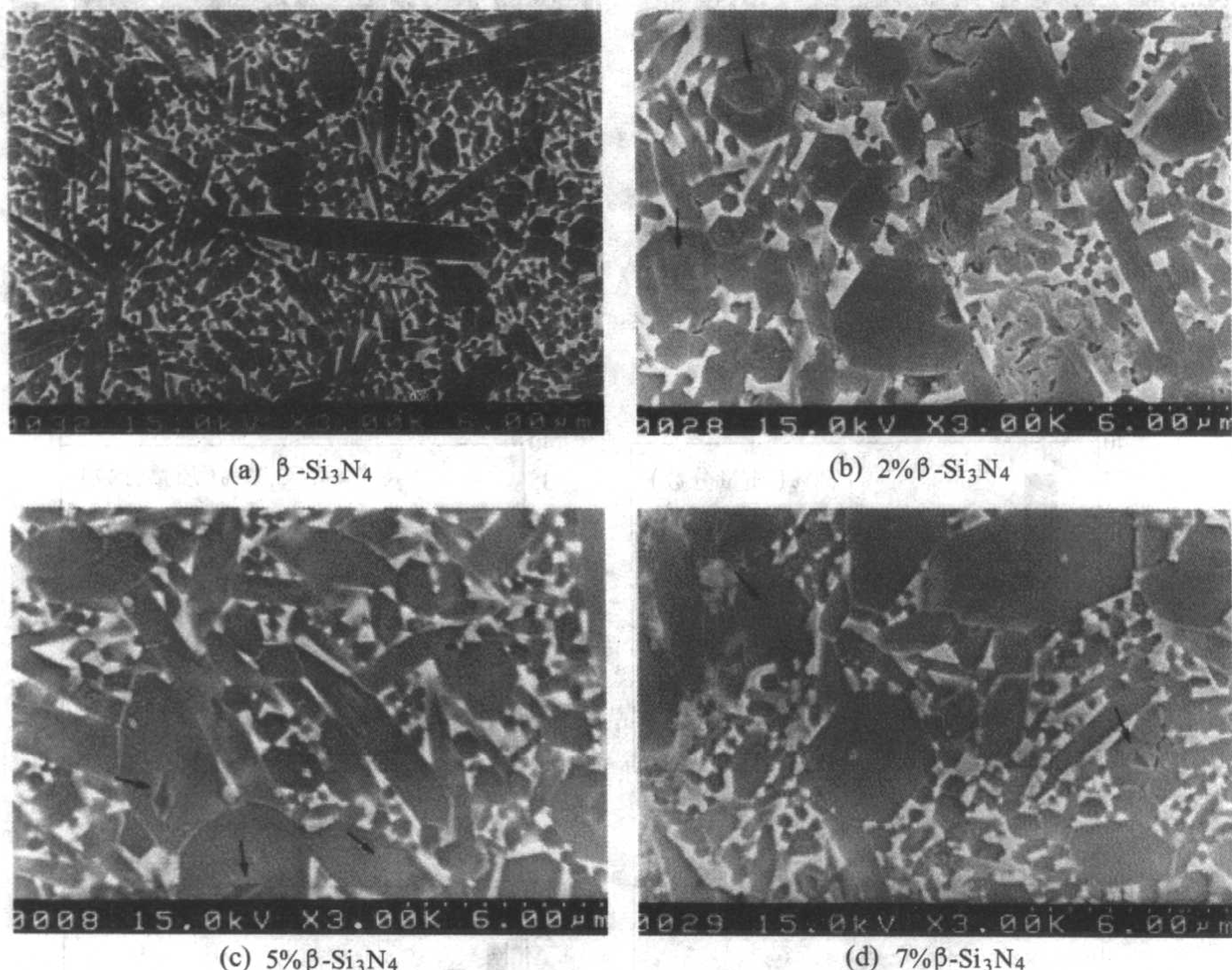
Si_3N_4 具有非常优异的性能，如耐高温、耐腐蚀、高强度、抗氧化性能好，足以与高温合金媲美，但作为高温结构材料，它还存在抗机械冲击强度低、易发生脆性断裂等缺点，故实际应用受到了极大限制，因此改善和提高 Si_3N_4 陶瓷的韧度已成为陶瓷材料研究领域的关键课题之一。改善 Si_3N_4 陶瓷性能的途径，除了结构向纯、细、密、均质的方向发展之外，另一途径就是开发复合材料，吸收其他材料的长处或利用复合后的效应，使原有 Si_3N_4 材料的弱点（如脆性）得以克服，以达到全面提高性能或突出某方面性能的目的。目前陶瓷的增韧途径主要有四种：利用颗粒增韧；利用晶须或纤维增韧；利用 ZrO_2 的相变增韧；利用柱状 β-Si_3N_4 晶粒的自增韧。本节仅就自增韧粒子弥散增韧和相变增韧 Si_3N_4 进行讨论，纤维和晶须增韧 Si_3N_4 将另行论述。

(1) 自增韧氮化硅

为了克服单一陶瓷的脆性，可引入纤维、晶须等增强组分，但又存在着不同性质、形态的组分难以均匀分散排布以及基体粉料难以均匀充满纤维骨架中而又不损伤纤维等问题，为此发展了 Si_3N_4 陶瓷的自增韧"原位"(in-situ processing) 制备方法，此种技术也称为显微结构工程（microstruct-

tral engineering，ME)[298]，主要是通过调整材料组分和控制制备工艺使一部分β-Si_3N_4晶粒原位（in-situ）发育成具有较高长径比的柱状晶粒，从而起到类似于晶须的补强增韧作用[299]。在以柱状β-Si_3N_4晶粒交织为主要显微组织特征的Si_3N_4陶瓷中，晶粒的拔出、桥联以及造成的裂纹偏转是主要的增韧机制。利用GPS方法制备的Y-Al系自韧Si_3N_4，其抗弯强度为550～900 MPa，断裂韧度8～11 MPa·$m^{1/2}$，利用热压方法制备的Y-Mg-Ca系自韧Si_3N_4，室温抗弯强度提高到1 250 MPa，断裂韧度为8～14 MPa·$m^{1/2}$。利用热压方法制备的Y-La系自韧Si_3N_4，室温抗弯强度和断裂韧度分别为和，而1 350℃时的抗弯强度和断裂分别为680～720 MPa和22～24 MPa·$m^{1/2}$。自增韧补强除具有晶须、纤维消耗断裂功形式增韧补强以外，还避免了以第二相形式存在的外加纤维或晶须与基体间界面污染的问题，更有利于材料的力学性能，特别是高温性能的提高。

含有不同Si_3N_4粒晶Si_3N_4粉在0.9 MPa氮气压力、1 850℃烧结1 h的显微结构如图2.4-55所示。样品形貌是由小晶粒的基体和大的长晶粒构成的。随着Si_3N_4粒晶量的增多，大晶粒的数量也增加。随着Si_3N_4粒晶的增加，材料的抗弯强度有所降低，这可能是由于大的长颗粒造成的，而断裂韧度却随之增加，从没有添加粒晶的5.5 MPa·$m^{1/2}$增加到含有7%（质量分数）Si_3N_4粒晶的7.5 MPa·$m^{1/2}$（见图2.4-56）。图2.4-57显示了裂纹的扩展，从中可以看出裂纹偏转和桥联。



(a) β-Si_3N_4　(b) 2%β-Si_3N_4

(c) 5%β-Si_3N_4　(d) 7%β-Si_3N_4

图2.4-55　不同β-Si_3N_4粒晶添加量Si_3N_4陶瓷的显微结构

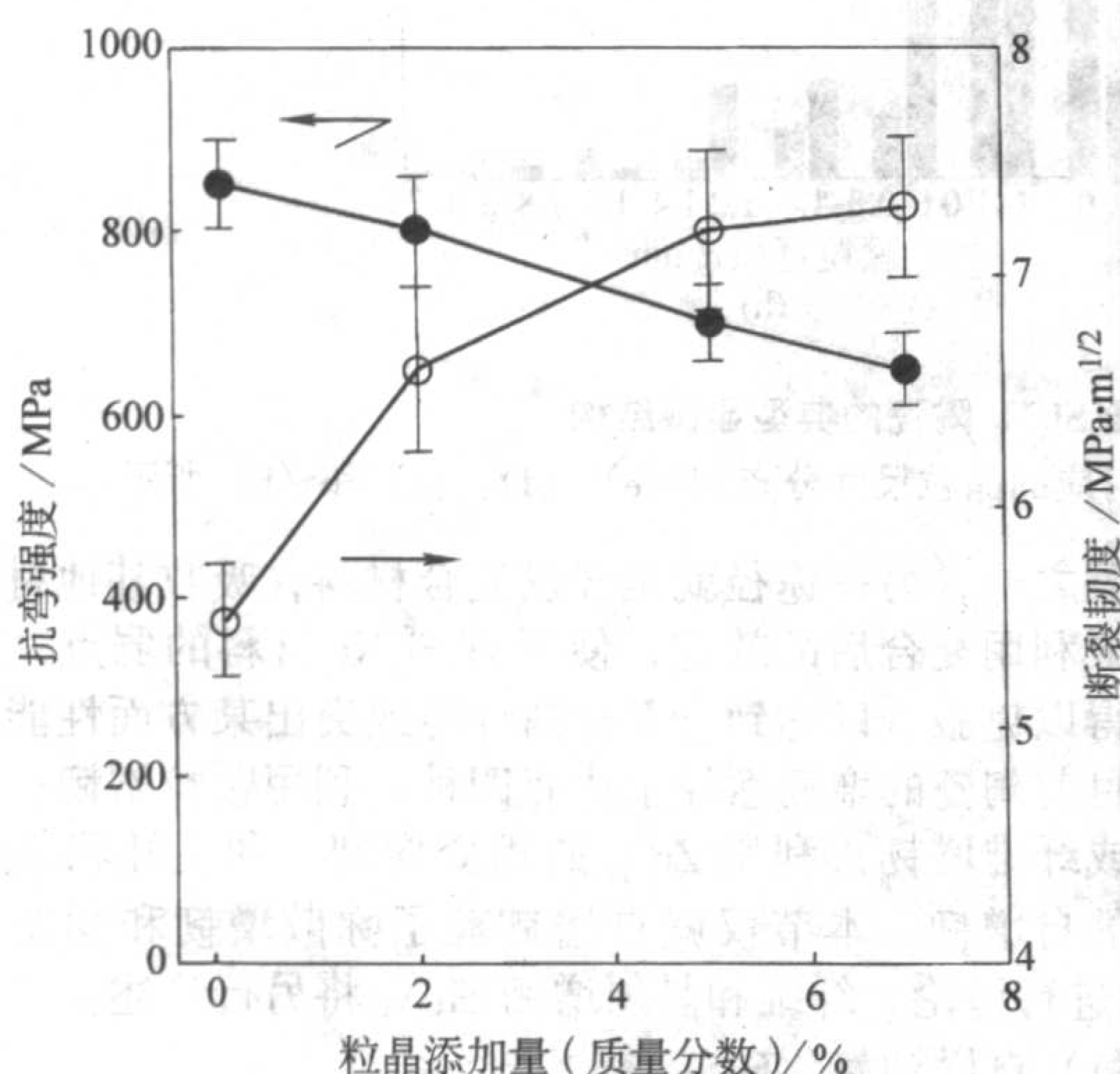
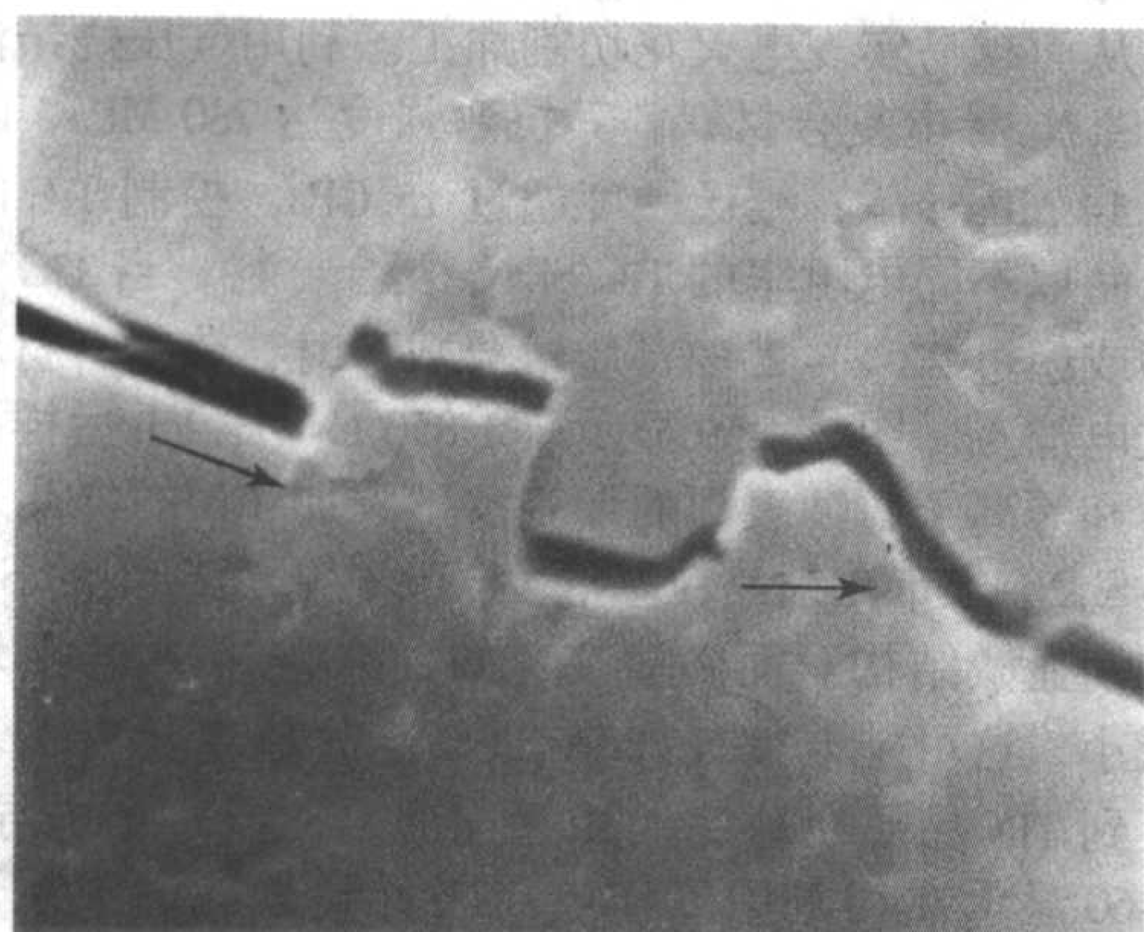


图2.4-56　不同β-Si_3N_4粒晶含量的Si_3N_4陶瓷的力学性能

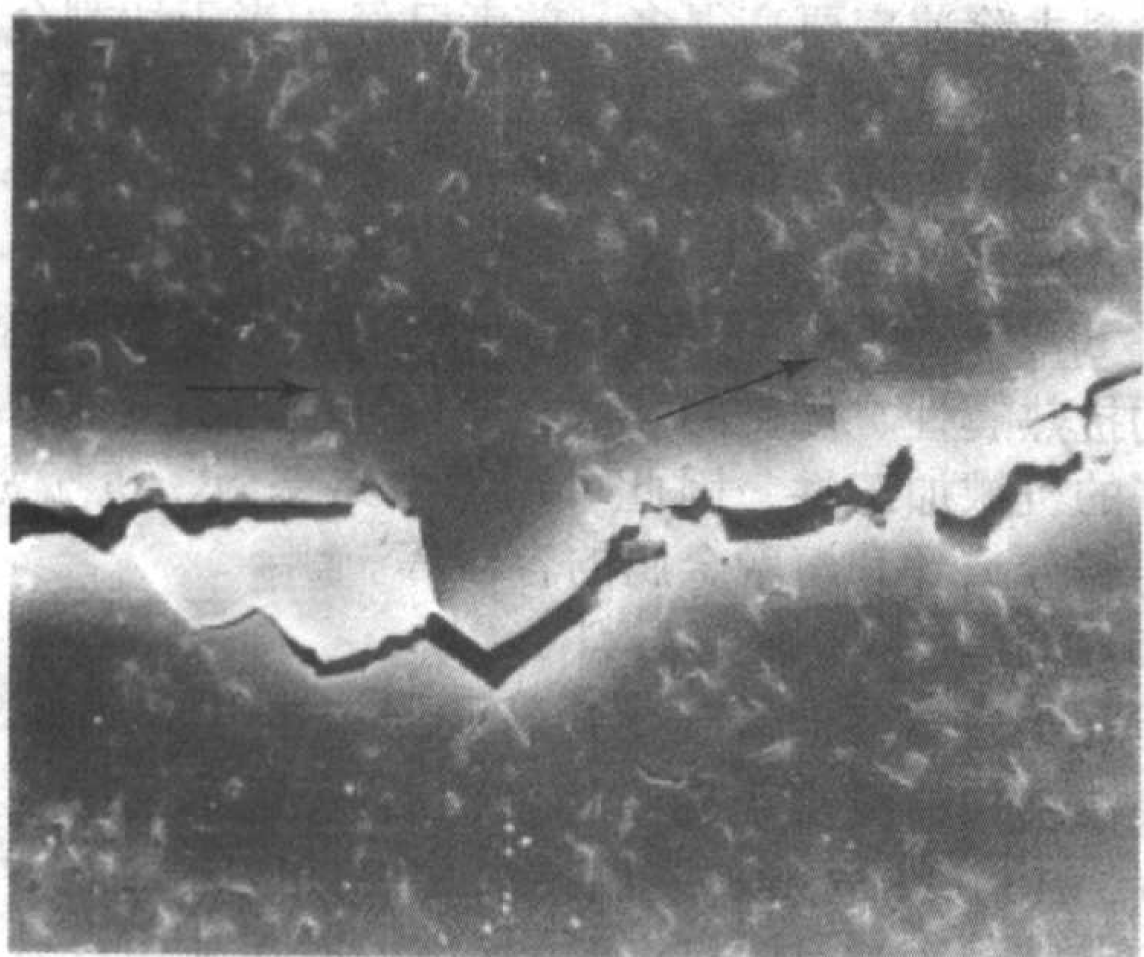
β-Si_3N_4晶粒的形态、数量、长径比、晶粒尺寸及分布对自增韧效果有直接影响。当长柱状晶粒的数量、长径比、直径越大时，自增韧Si_3N_4陶瓷的断裂韧度越高。但晶粒尺寸大到一定程度时，由于团聚作用会降低材料的抗弯强度，而且起增韧作用的大晶粒同时也将导致裂纹源的增加，大晶粒数量过多将导致抗弯强度下降。此外，β-Si_3N_4柱状晶粒的尺寸及分布很难控制，会造成材料性能的不稳定。为克服这些缺点，可采用合理调节烧结助剂用量、成分、原料中α相的含量、加入β-Si_3N_4晶种作为晶体生长的晶核、选择适当的烧结工艺等手段，来控制β相的晶粒尺寸、长径比和数量，以达到控制显微结构和性能的目的。加入15%（体积分数）的Si_3N_4晶种时，利用GPS方法制备的Y-La系自增韧Si_3N_4的抗弯强度达到（886±50）MPa，而断裂韧度提高到（11.4±1.2）MPa·$m^{1/2}$。通过控制β-Si_3N_4的晶粒尺寸也可以提高Si_3N_4陶瓷的耐磨性能、抗热冲击性能、热传导性能、抗热震和高温抗蠕变性能。由于自增韧氮化硅陶瓷的优异性能、制备工艺简单、成本低廉，正显示出商业化应用的巨大潜力，使该材料成为研究的热点。

（2）Si_3N_4-SiC复合材料

由于Si_3N_4陶瓷的脆性和科学技术的发展对高温结构陶瓷提出了更苛刻的要求，人们开始用加入增强相的办法制备陶瓷复合材料，以提高材料的力学性能。SiC因具有优良的抗氧化性和高温力学性能，在Si_3N_4陶瓷中加入SiC粒子进行颗粒弥散补强增韧，不仅能获得比单相陶瓷更优良的性



(a) 裂纹桥联



(b) 裂纹分叉

图 2.4-57 2%（质量分数）β-Si_3N_4 粒晶的 Si_3N_4 陶瓷的裂纹扩展

能，而且能够避免添加 SiC 晶须所带来的制造成本高、有毒性或难以分散等缺点，因此被认为是一种理想的增强相。

20 世纪 70 年代初，Lange 报道了用亚微米级 SiC 颗粒增强 Si_3N_4 制备的 Si_3N_4/SiC 复相陶瓷的力学性能，材料的韧度有所提高，但室温强度却不理想。自从 Niihara 教授 1991 年首次提出纳米结构复合材料的概念以来，利用纳米粉制备 Si_3N_4/SiC 纳米复合材料已成为陶瓷研究领域的热点，并在提高其力学性能方面取得了较大的进展。以含碳量为 9.6%（质量分数）的 Si-C-N 无定形粉料制备的 Si_3N_4-32%（质量分数）SiC_p 纳米复相陶瓷在 1 500℃下的抗弯强度达到 970 MPa，室温抗弯强度达到 1 550 MPa，断裂韧度达到 7.5 $MPa \cdot m^{1/2}$。对于 Si_3N_4/SiC 纳米复合材料而言，更有兴趣的性能是高温强度和断裂韧度。含 30%（体积分数）SiC 纳米粉的复合材料其抗弯强度在 1 400℃时仅有少量下降，保持在 1 080 MPa 左右，而断裂韧度在 1 000 ~ 1 400℃之间还有上升的趋势，这主要是晶界处的 SiC 粒子阻止晶界滑动的结果。

力学性能与显微结构密切相关，SiC 颗粒的加入使材料的显微结构明显改善，能有效地阻止 β-Si_3N_4 晶粒的异常长大，有利于形成均匀细小的组织结构。另外，SiC 的含量对 Si_3N_4 的晶粒形状有很大影响，当 SiC 含量较低时，得到棒状 Si_3N_4 晶粒；随着 SiC 含量的增加，Si_3N_4 晶粒趋向等轴，且晶粒变小，最终可得到纳米/纳米型结构（SiC 含量为 40%，体积分数）。SiC 纳米相通常分布在晶界玻璃相中、Si_3N_4/Si_3N_4 晶界以及晶粒内部，并可能通过晶界钉扎细化晶粒以及强化玻璃相使其抗弯强度大幅度提高，而处于界面上的粒子的桥接作用导致强度和韧度的提高。"内晶型"（见图 2.4-58）次晶界的晶格畸变诱发穿晶断裂（微米复合陶瓷以沿晶断裂为主，而纳米复相陶瓷以穿晶断裂为主）和微裂纹以及主晶界的相互作用也可能是纳米复合材料增韧的主要原因。

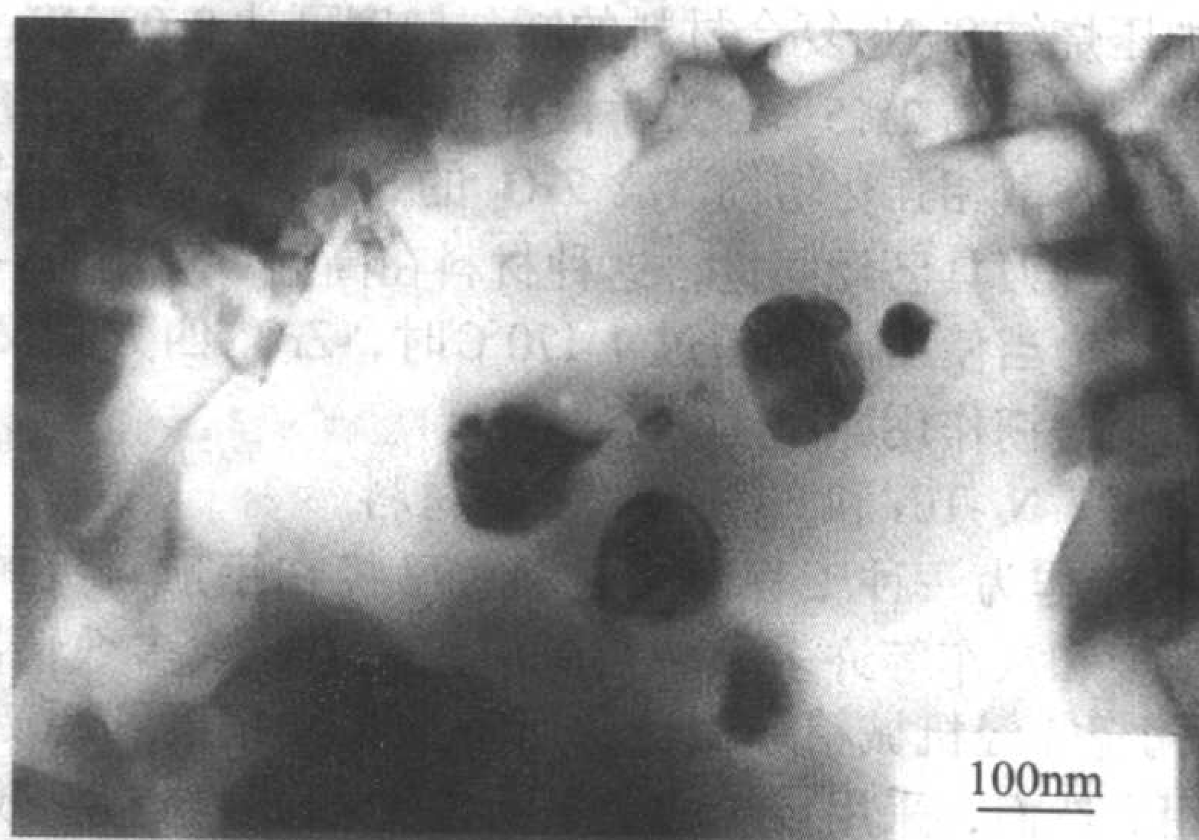


图 2.4-58 Si_3N_4/SiC 复合材料中晶内型 SiC 颗粒

Si_3N_4/SiC 纳米复合陶瓷有很好的高温抗氧化性能，可抗 1 600℃的高温空气氧化，在表面能生成一层致密的 SiO_2 薄膜，从而阻止了氧向体内的扩散。某些 Si_3N_4/SiC 纳米/纳米复合陶瓷在约 1 600℃时具有超塑性行为，塑性变形可达 150%，而在这以前所报道的最高只有 80%。获得这种性能的关键是控制烧结条件，使 Si_3N_4 保持为 α 相，并使 SiC 含量约为 40%（体积分数）。如果能降低发生超塑性行为时的温度，那么 Si_3N_4/SiC 纳米复合陶瓷的超塑性将为难以加工的 Si_3N_4 基陶瓷展现了一种加工成形的可能性，因此具有广阔的应用前景。

(3) Si_3N_4-ZrO_2 复合材料

ZrO_2 具有其高熔点、高强度、良好的抗化学侵蚀稳定性、低热导率等特性，尤其是其在 1 100℃左右发生晶型转变，并伴有很大的体积变化（理论上会缩小 12%，实测约 8%），与其他材料复合可提高材料的韧度，故 ZrO_2 相变增韧得到了广泛应用。

ZrO_2 韧化 Si_3N_4 陶瓷存在许多困难，其中之一就是 ZrO_2 很容易与 Si_3N_4 反应生成 ZrN、氮氧化锆等，这样 ZrO_2 含量会减少，降低了增韧效果，而且 ZrN、氮氧化锆等易氧化的性质会产生体积膨胀，使材料开裂。为了解决这个问题，可采取控制 ZrO_2 粒度，添加一些特殊烧结助剂（如 Al_2O_3-AlN、Y_2O_3-Al_2O_3）、埋粉、使用氮气氛、降低烧结温度（<1 700℃）、热压和气氛加压烧结工艺等可避免生成 ZrN。为了解决 ZrO_2 与 Si_3N_4 反应后形成难以相变的过稳定相 t-ZrO_2（四方相 ZrO_2），进而影响相变增韧效果的难题，采用与氮亲和力较强的铝抑制氮进入 ZrO_2 晶格中，从而使 ZrO_2 保持对 Si_3N_4 的相变增韧能力。ZrO_2 粒度的大小对 ZrO_2 相变有直接影响，合理控制 ZrO_2 的粒度对获得良好的微裂纹增韧十分重要。只有当 ZrO_2 的粒径 D 减小到小于 D_R（D_R 为室温临界粒径）时，在常温陶瓷基体中不存在相变诱发微裂纹，而是储存着相变弹性压应变能，这时，当基体受到外力作用时，克服了弹性压应变能对主裂纹扩展所起的势垒作用，t-ZrO_2 才转化为 m-ZrO_2 诱发出极细小的裂纹，材料的韧性可得到大幅度提高，强度也同时得到提高。不过，ZrO_2 粒度不能过细，否则表面积提高，使得表面力的作用加大，不可避免地会产生粉体团聚，而且由于 ZrO_2 粒度过于细微，固相烧结时二次重烧结也不容忽视，从而对 ZrO_2 韧化产生不良影响。另外，ZrO_2 粒度对 ZrN 生成也有直接影响，研究表明，ZrO_2 粒度越细，越容易导致生成 ZrN，且 ZrN 从表面扩展到内部，试样易氧化，造成粉碎性开裂。由此可见 ZrO_2

韧化 Si_3N_4 陶瓷需要考虑 ZrO_2 粒度，找出合适的粒度值。添加 10%（质量分数）ZrO_2 时热压 Si_3N_4-ZrO_2 系统的 K_{IC} 出现峰值 10.23 $MPa·m^{1/2}$，比基体提高约 46%；添加 15% ZrO_2 的气氛加压烧结 Si_3N_4 复合材料的断裂韧度可达 8.08 $MPa·m^{1/2}$，与基体相比提高 21.5%，力学性能的改善归结于应力诱导相变增韧和弥散相强化增韧。含 ZrO_2 的 Si_3N_4 复合材料做成的切割、车削刀具已经问世，这种材料在高温下使用有一定的限制，因为当使用温度超过 1 170℃时，ZrO_2 四方相又成为稳定态，增韧作用减小了。

（4）Si_3N_4-TiN 和 Si_3N_4-TiC 复合材料

Si_3N_4 作为一种工程陶瓷材料，已经在宇航、机械、能源、冶金和汽车等许多领域得到应用。但在大多数情况下，Si_3N_4 陶瓷需经机械精加工达到所需的尺寸精度和粗糙度才能使用。然而，采用传统的金刚石加工 Si_3N_4 材料，效率较低，且费用十分昂贵。放电加工技术因其具有成本低、效率高等特点，已经非常成功地应用于金属制品的加工并开始引入特种陶瓷领域。用作放电加工的陶瓷材料必须具有较好的导电性，而且电阻率要足够低，以使放电加工得以完成。Si_3N_4 是绝缘的（电阻率为 10^{11} ~ 10^{12} Ω·m），必须添加第二相导电粒子，才能达到电阻率必须小于 0.12 Ω·m 的电火花加工要求。TiN 和 TiC 除具有良好的导电性（电阻率分别为 3.34×10^{-7} Ω·m 和 10^{-6} Ω·m），可充当导电体降低材料的电阻率，还具有高硬度、高熔点和良好的耐腐蚀等优异性能，可作为弥散颗粒起增强增韧的作用。

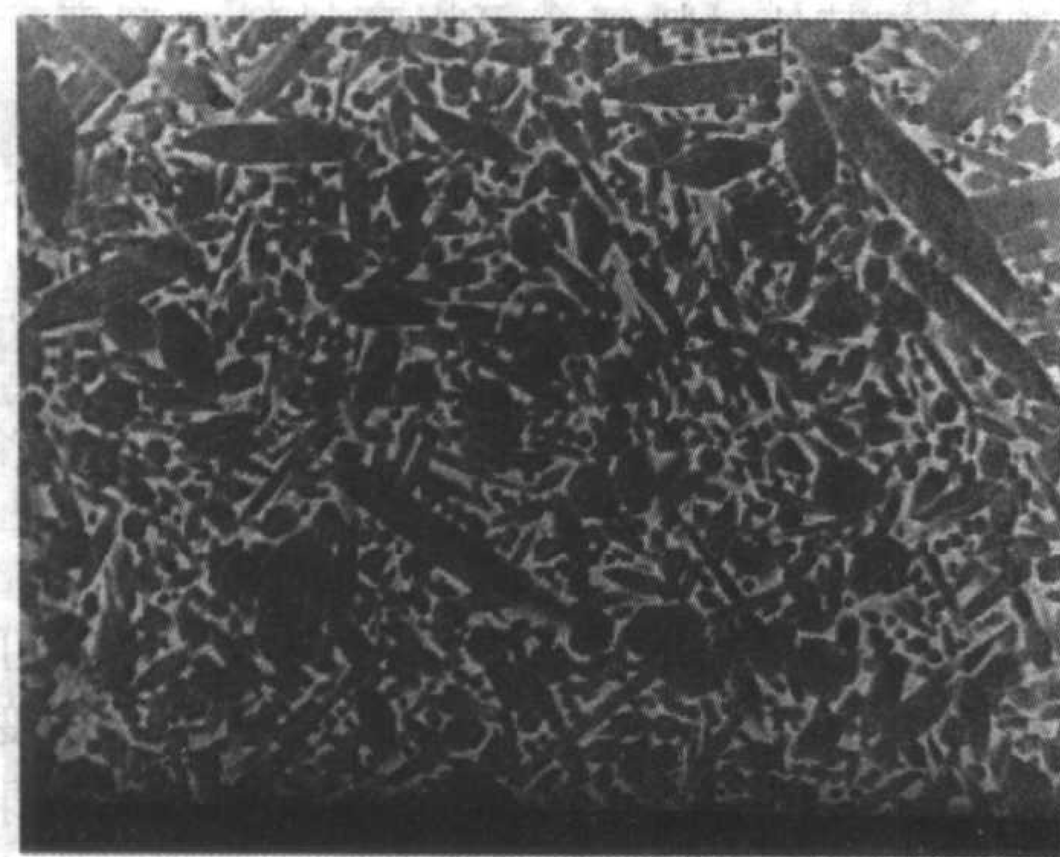
TiN 含量超过 30%（质量分数）时，Si_3N_4 陶瓷皆能实现电火花切割加工，并且随着 TiN 加入量的增加，切割速率增大；TiN 的含量相同，粒度越小，Si_3N_4 陶瓷的线切割速率越大，粒度为 2 μm 时，TiN 含量仅为 20%（质量分数）就能实现电火花切割加工，这是由于 TiN 粒度越小，TiN 导电粒度的比表面积越大，形成的导电网络分布越致密，导电率越高，从而越易实现电火花切割加工。利用气压烧结法制备了 TiC/Si_3N_4 导电复合材料，其抗弯强度达 780 MPa，断裂韧度达 8.14 $MPa·m^{1/2}$，维氏硬度超过 15 GPa。控制 TiC 的加入量可以制取不同电阻率的 TiC/Si_3N_4 复合材料，当 TiC 的加入量达到或超过 22% ~ 23%（质量分数）时，该复合材料就能进行放电加工。图 2.4-59 显示了 1 850℃热压 1 h 后样品的显微结构和等离子腐蚀表面的形貌。不添加 TiN 的样品表现为棒状 β-Si_3N_4 分布在细晶粒基底上的形貌，是典型的 Si_3N_4 原位自增韧显微结构。而随着 TiN 的加入，Si_3N_4 的平均晶粒显著减小，这可能与 TiN 抑制 β-Si_3N_4 晶粒生长有关。同时也观察到 TiN 晶粒在基底上相互连通，形成一个电导网络。图 2.4-60 显示在切割中工作电压与材料去除的关系，随着工作电压的增加或含量的增加，材料去除速度越快。40%（体积分数）TiN 含量的复合材料比 30%（体积分数）TiN 含量的材料去除速率要高得多。前者已经相当于切割金属的行为了。当电压从 65 V 达到 85 V，材料的去除速率为后者的 7 倍。图 2.4-61 所示为样品加工的情况。

（5）Si_3N_4-BN 复合材料

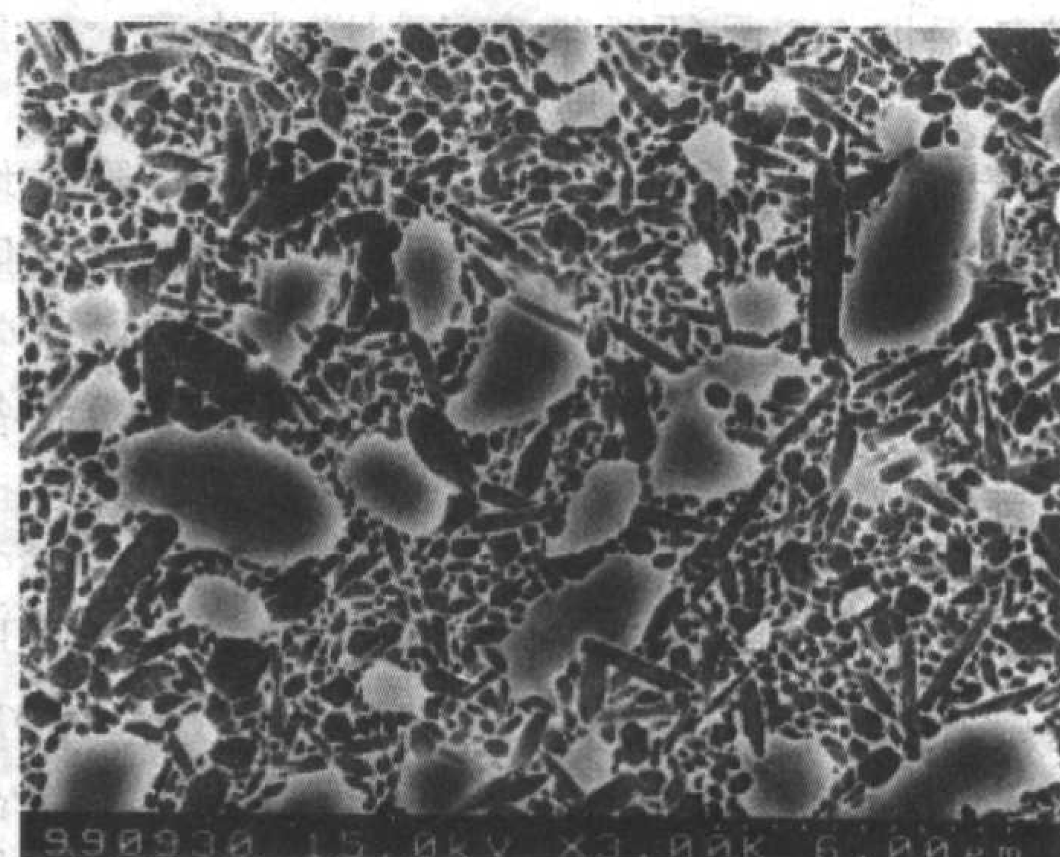
将 BN 引入到 Si_3N_4 陶瓷中制成的陶瓷复合材料，具有较高的抗热震性、优良的抗熔金属侵蚀能力、低的摩擦因数和较好的机械加工性，因此可用作电路基板、机械密封环、水平连铸分离环和熔融金属的容器等。

（6）Si_3N_4-$MoSi_2$ 复合材料

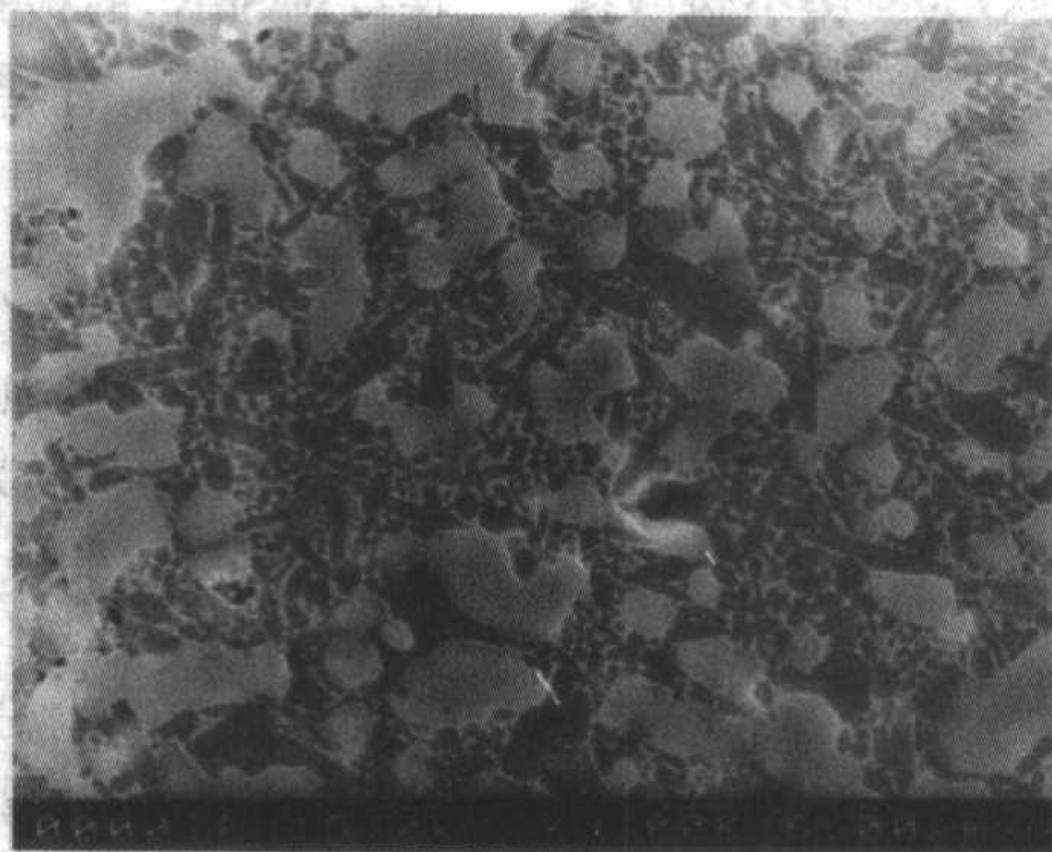
近几年，难熔金属硅化物特别是二硅化钼（$MoSi_2$）成为了高温结构材料用金属间化合物的新热点。$MoSi_2$ 具有高熔点（2 010℃）、优异的高温抗氧化性（1 750℃以下的氧化气氛中非常稳定）、优良的热传导性，能与高熔点硅化物形成合金，并具有原料价格低廉、无毒、能采用传统制备工艺的优点，特别是其在 900 ~ 1 000℃的脆性 - 韧度转变及 $MoSi_2$ 复合材料具有断裂预报性，使其成为国际材料界研究的热



(a) 0%（体积分数）TiN



(b) 30%（体积分数）TiN



(c) 40%（体积分数）TiN

图 2.4-59　含有不同 TiN 含量（体积分数）的 Si_3N_4 1 850℃、25 MPa 热压 1 h 后样品的显微结构和等离子腐蚀表面的形貌

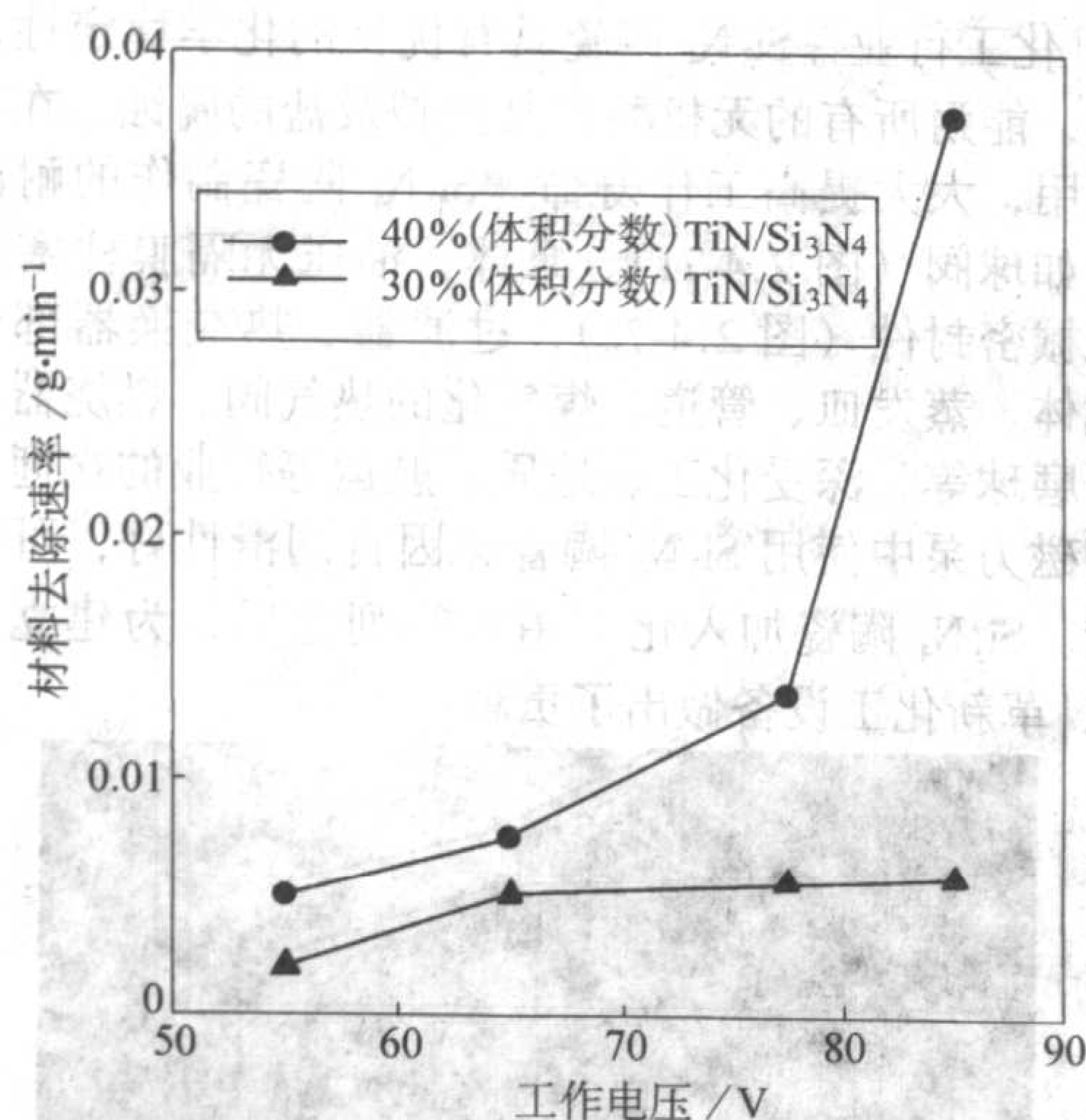


图 2.4-60 在切割 TiN/Si_3N_4 复合材料中工作电压与材料去除的关系

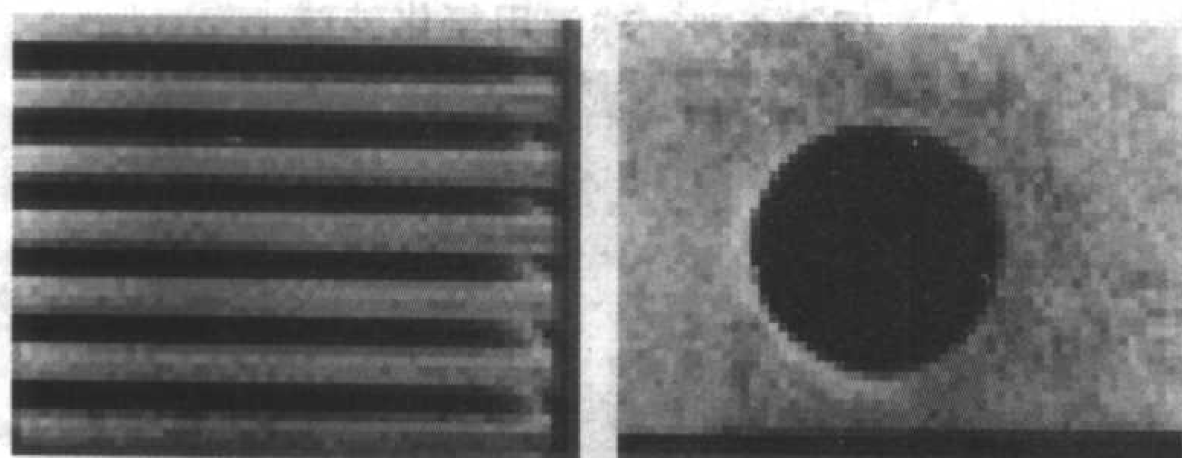


图 2.4-61 40%（体积分数）TiN/Si_3N_4 样品侧面切割和打微孔的情况

点之一。采用 Si 粉和 Mo 粉，采用反应烧结－热压二步烧结法制得的 Si_3N_4-$MoSi_2$ 复合材料具有良好的力学性能，其室温抗弯强度为 184 MPa，断裂韧度为 3.81～4.15 MPa·m$^{1/2}$；其抗弯强度在 800℃以上随温度升高而提高。1 000℃时已表现出一定的塑性变形，这种受力后的塑性伸展在 1 200℃变得更加明显，从而导致复合材料在 1 200℃强度达到最高值，为室温的 2 倍。

3.5 氮化硅陶瓷材料的应用

先进结构陶瓷 Si_3N_4 及其复合材料具有在常温和高温下一系列优异的物理、化学性能和较好的生物相容性能，因此在高新技术领域和现代工业生产的许多部门，往往是优先选取的材料，有着广阔的应用前景。

1）冶金行业　Si_3N_4 对多数金属、合金熔体，特别是非铁金属（Zn、Al）熔体是稳定的，因此可制成马弗炉炉膛、燃烧嘴、发热体夹具、铸型、铝液导管、炼铝熔炉炉衬、铝电解槽衬里、铸造容器、输送液态金属的管道、阀门、泵、热电偶保护套（图 2.4-62）以及冶炼用的坩埚和舟皿等热工设备上的部件（图 2.4-63）。

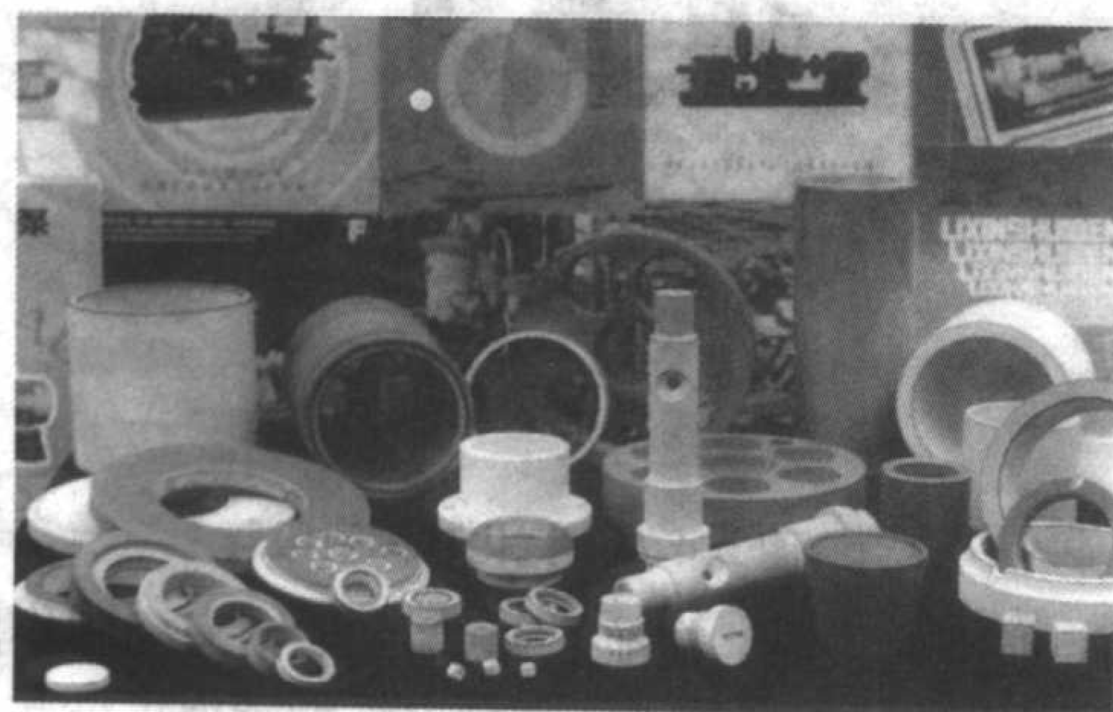


图 2.4-62 各类氮化硅部件

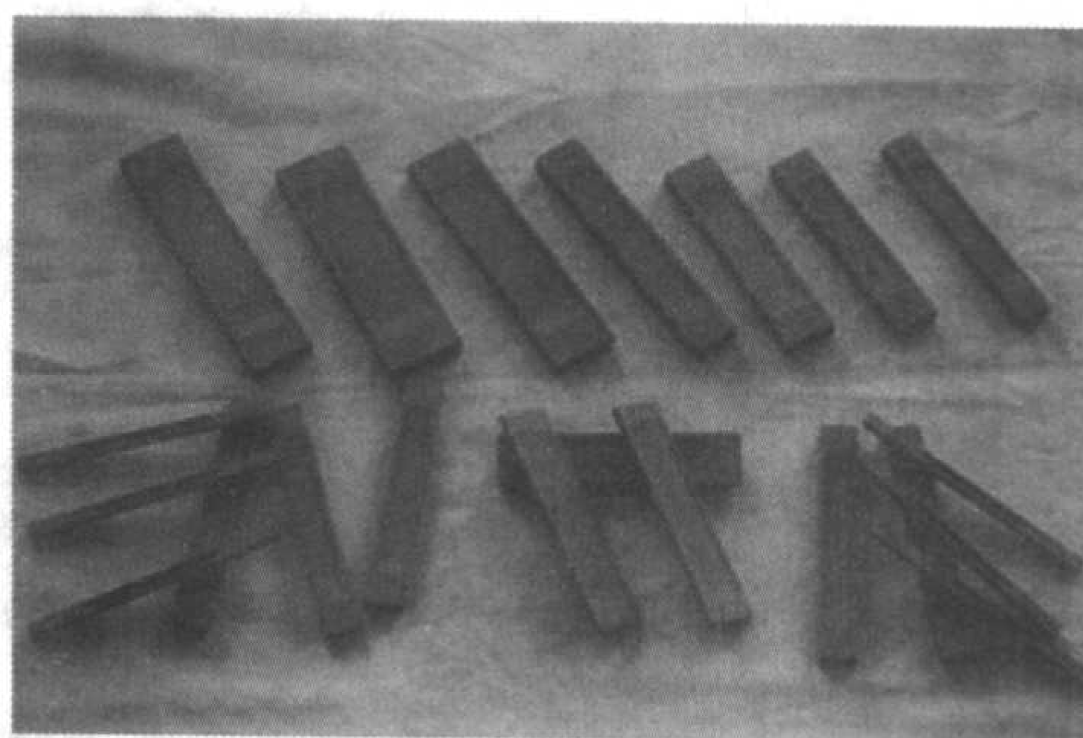


图 2.4-63 氮化硅蒸发舟

2）机械行业　用 Si_3N_4 陶瓷做轴承和轴承球（图 2.4-64），发挥它密度小（高速运转时产生的离心力小）、常温电阻率较高（使轴承免遭电弧损伤）、硬度高、耐磨损、耐腐蚀的长处，可用在化工机械上，特别适合于在高速气轮机和某些钢制轴承无法适应的腐蚀介质等特殊环境下使用。Si_3N_4 陶瓷轴承完全非磁性的，且具有正常的承载能力，所以可用于需要完全非磁性轴承的场合。Si_3N_4 陶瓷具有自润滑性，有可能减去润滑系统，使机构更加紧凑，减轻自重，在高温、无润滑的工作条件下和超精密机床主轴、高精度航天轴承以及半导体制造设备等精密仪器中使用 Si_3N_4 陶瓷轴承也是十分适合的。

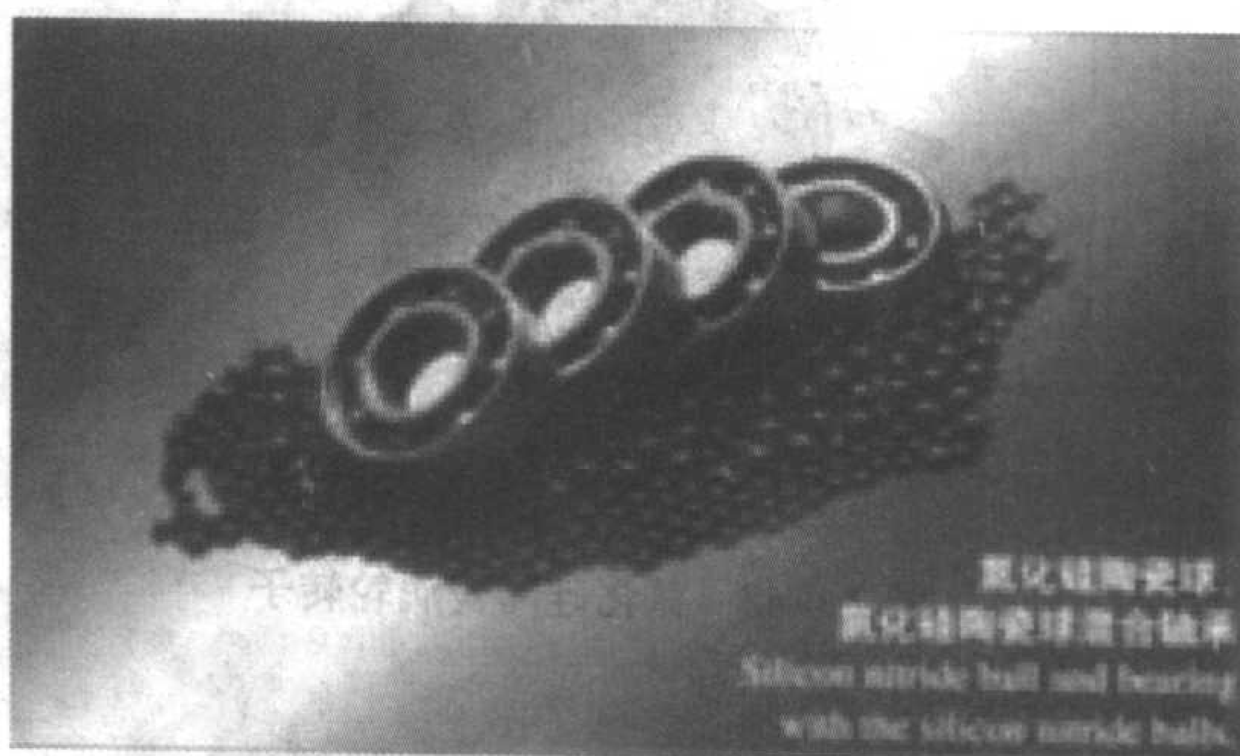


图 2.4-64 氮化硅轴承球

Si_3N_4 陶瓷可以做成车刀和铣刀（图 2.4-65），适用于合金钢、铸铁、硬铝、石墨、玻璃钢、纯钼、钨基合金等材料的粗铣、断续车削、荒车及湿式加工，并且能够完成某些难度较大的加工工序。Si_3N_4 车刀可以对淬硬钢、耐磨铸铁等车螺纹，对硬铝车削时可避免起“车瘤”，对热解石墨和玻璃钢车削时可防止剥落分层。



图 2.4-65 氮化硅陶瓷刀具

Si_3N_4 陶瓷热导率高，可用作焊接盘（图 2.4-66）和导热板（图 2.4-67）。

3）交通运输行业　Si_3N_4 陶瓷可制作发动机的电热塞、预热燃烧室镶块、增压器涡轮、摇臂镶块、透平转子（图 2.4-68）、活塞顶（图 2.4-69）定子、涡形管、喷射器连杆、

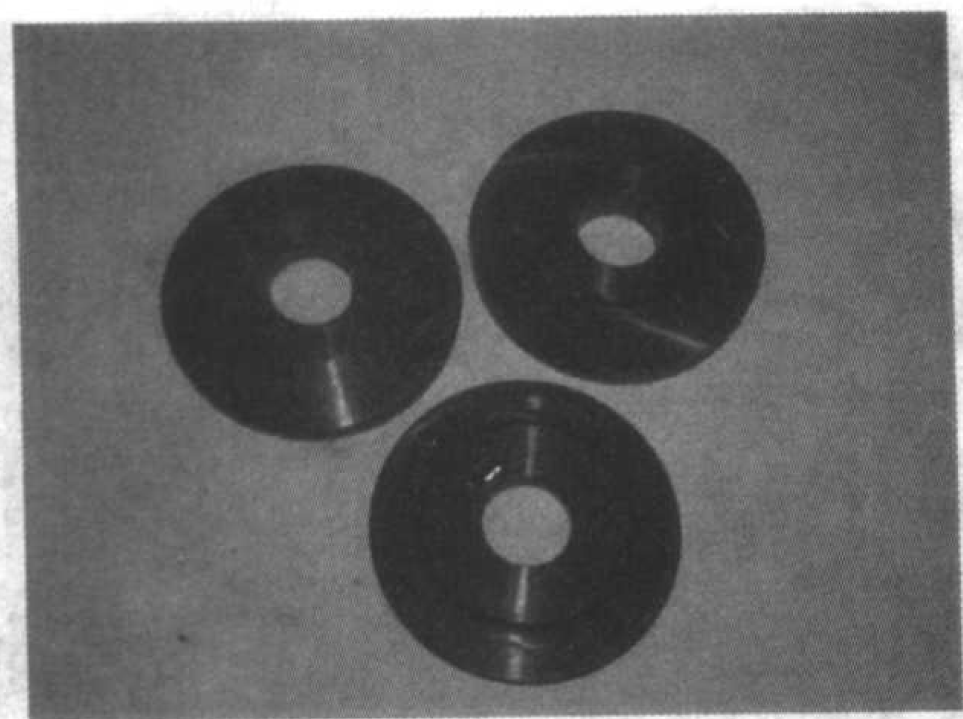


图 2.4-66 氮化硅陶瓷焊接盘

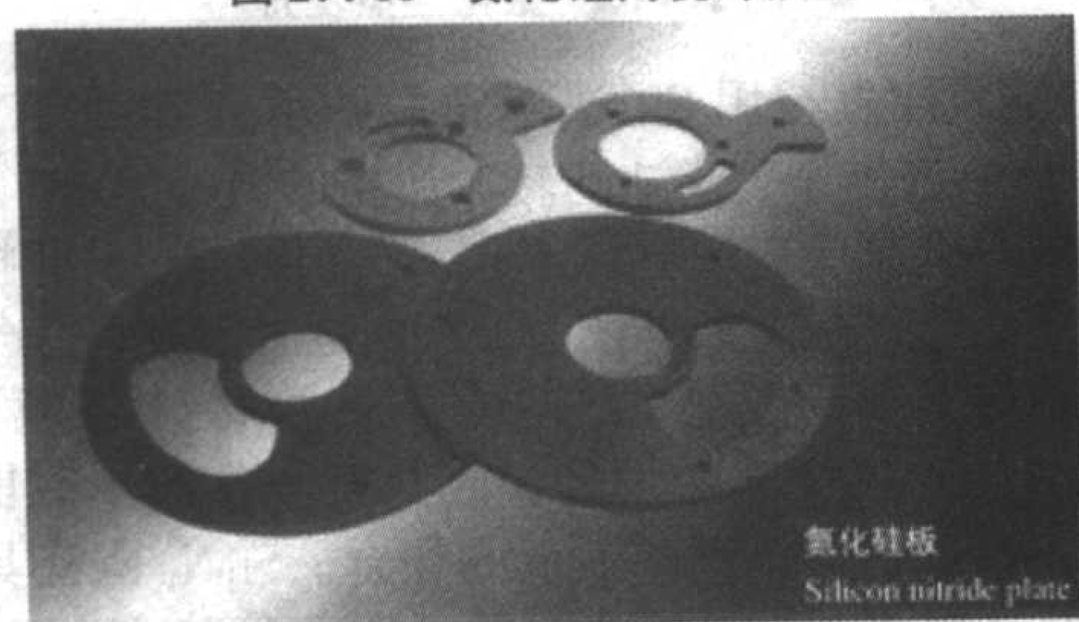


图 2.4-67 氮化硅导热板

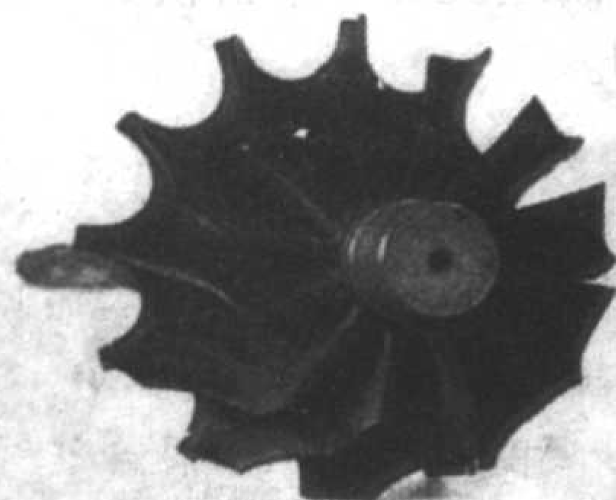


图 2.4-68 氮化硅陶瓷涡轮转子



图 2.4-69 氮化硅陶瓷活塞顶

气门、气门导管（图 2.5-70）、刮片、汽缸套、副燃烧室、燃气轮机的导向叶片和涡轮叶片等，从而为无水冷发动机的研制打下了基础。普通的汽车发动机涡轮增压器转子从起动到达到设计转速需要较长的时间，而使用 Si_3N_4 陶瓷转子后，因其质量轻、惯性小，能大大缩短其加速时间，达到瞬间加速的目的。

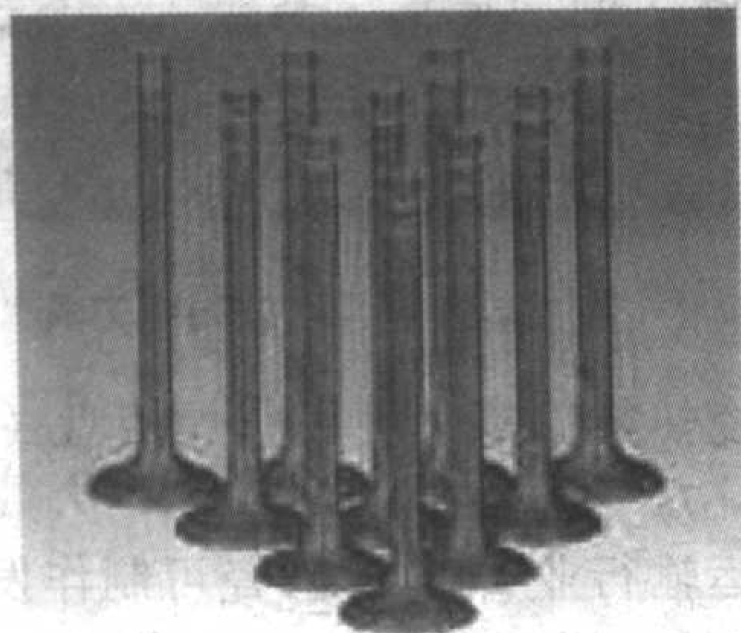


图 2.4-70 氮化硅陶瓷气门导管

4）化工行业 Si_3N_4 陶瓷具有优良的化学稳定性，除氢氟酸外，能耐所有的无机酸和某些碱及盐的腐蚀，在某些介质中使用，大大提高工作寿命。Si_3N_4 陶瓷制作的耐蚀耐磨零件，如球阀（图 2.4-71）、泵体、油压无隔膜柱塞泵的柱塞、机械密封件（图 2.4-72）、过滤器、热交换器部件、催化剂载体、蒸发皿、管道、煤气化的热气阀、燃烧器、汽化器、研磨球等，深受化工、地质、航运等行业的欢迎。在全封闭的磁力泵中使用 Si_3N_4 陶瓷，因自润滑性好，可长期正常运转。Si_3N_4 陶瓷加入化工用材行列之后，为建立“无漏工厂”、革新化工设备做出了贡献。

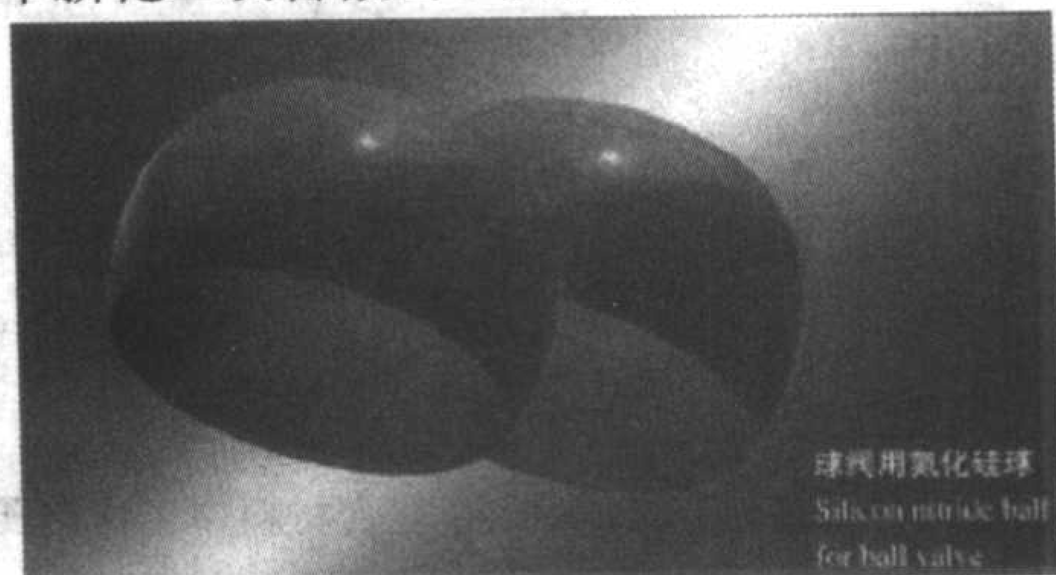


图 2.4-71 球阀用氮化硅球

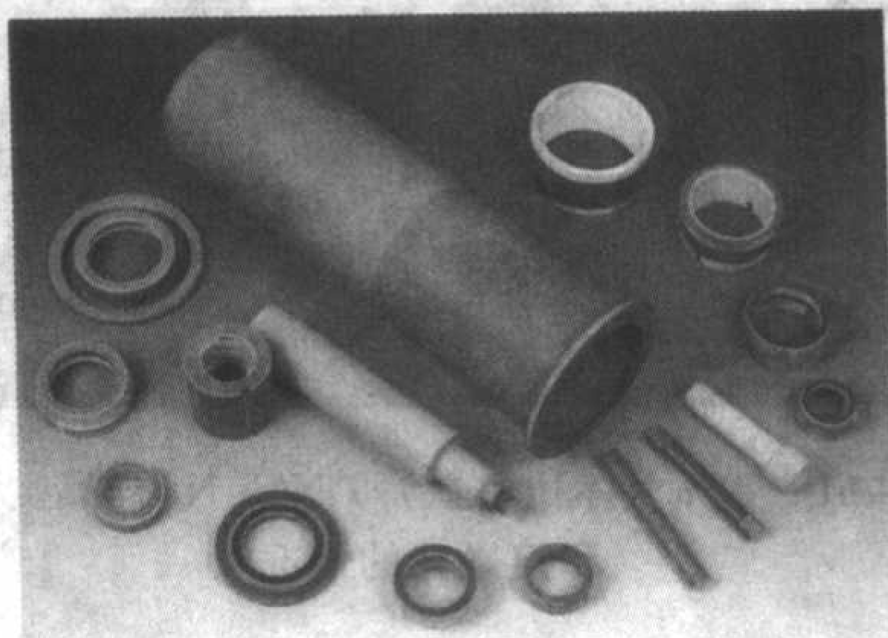


图 2.4-72 氮化硅密封环

5）电子半导体行业 Si_3N_4 陶瓷在半导体工业中，用于制造开关电路基片、薄膜电容器、承高温或温度剧变的电绝缘体，用作熔化、区域熔融、晶体生长用的坩埚、舟皿、半导体器件的掩蔽层等。Si_3N_4 陶瓷可用作电视机里的彩玻管（图 2.4-73）、吸管（2.4-74）和计量器部件（图 2.4-75）。

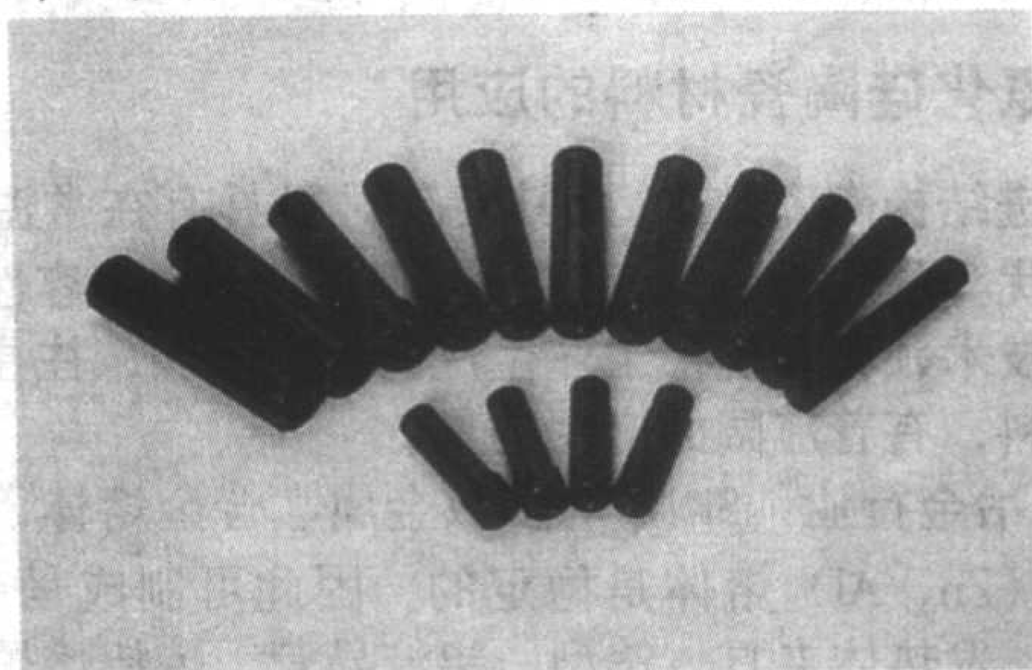


图 2.4-73 各种型号氮化硅陶瓷彩玻管

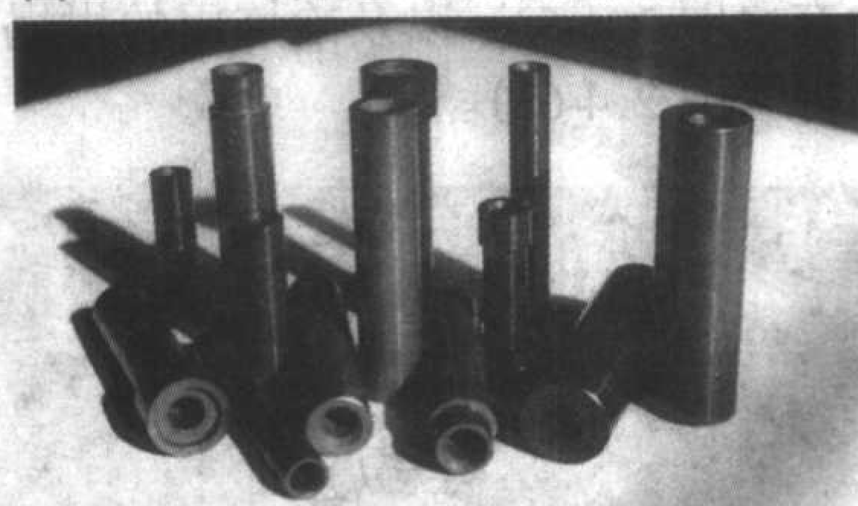


图 2.4-74 氮化硅陶瓷吸管

6）航空航天业 在航空业中，Si_3N_4 陶瓷制作的雷达天线罩，透微波、密度较小，其介电性能随温度变化小，至少可以用到 540℃，抗热震性和抗雨蚀也较好，易加工至精密

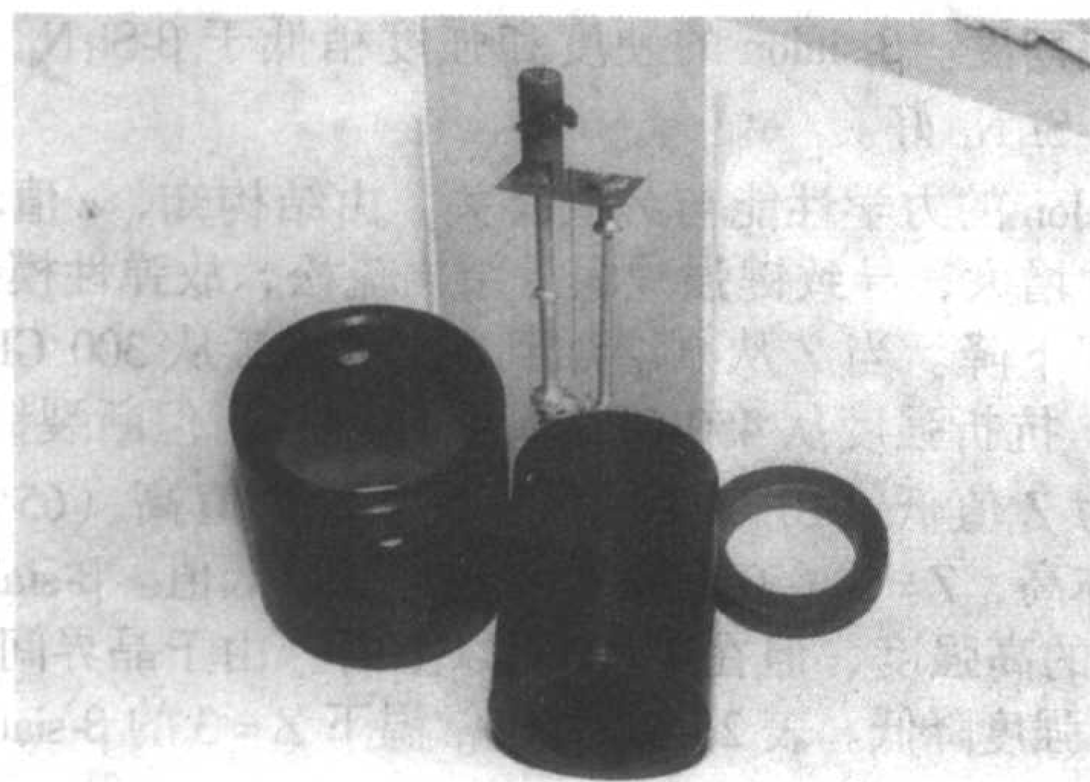


图 2.4-75 计量器用氮化硅陶瓷

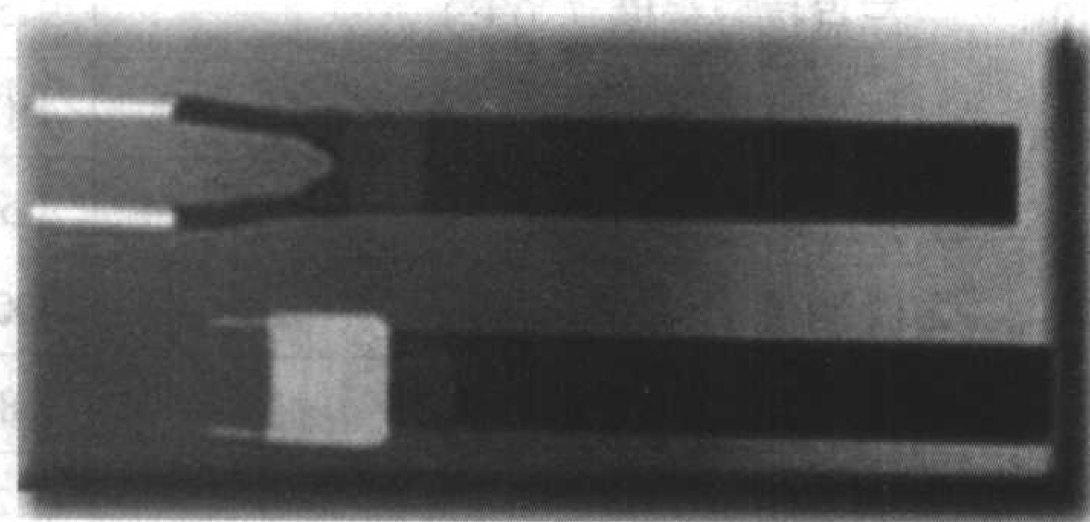
尺寸，可在6~18 Ma（飞行速度与该高度空气中声速的比值）的高速飞行器上使用。在宇航工业中，Si_3N_4 陶瓷可用作火箭喷嘴、喉衬和其他高温结构部件。

7）军事工业 Si_3N_4 陶瓷可以制作导弹尾喷管等部件。

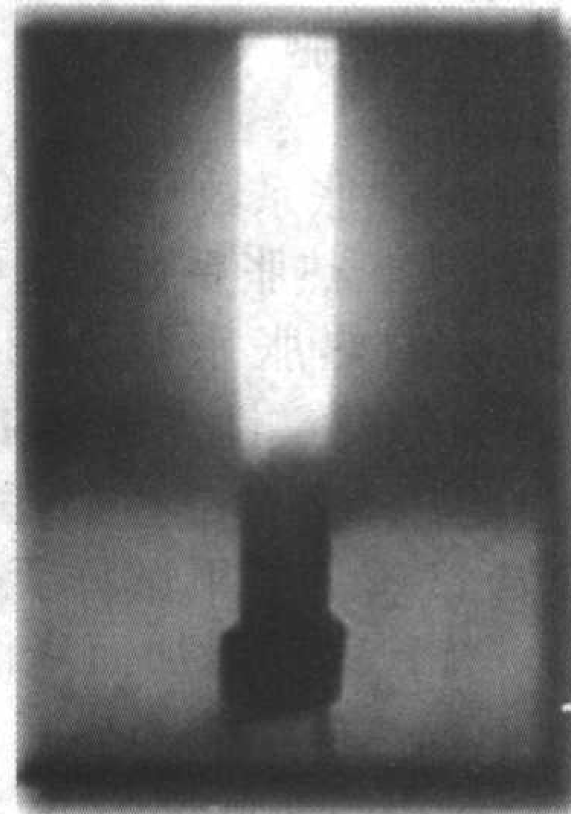
8）核工业 原子反应堆中，Si_3N_4 陶瓷可制作支承件和隔离件、核裂变物质的载体等。

9）医学工程 在医学方面，Si_3N_4 陶瓷可以制成人工关节等。

10）日常生活 以氮化硅陶瓷为基体、以钨丝为发热源，并将钨丝埋在氮化硅基体中制成的电热元件（图 2.4-76），可用于电热水器、桑拿蒸汽发生器、大功率液体加热器、电暖器、电热器具等。



(a)



(b)

图 2.4-76 氮化硅电热元件

4 赛隆陶瓷

20世纪70年代，世界各国在氮化硅晶界净化工程中，提出了"瞬时液相烧结"的设想，借助于氧化物添加剂与 Si_3N_4 表面的 SiO_2 反应生成液相，但这种液相不是"永久"的玻璃态，而是"瞬时"的。在烧结中期，物质通过该液相传质加速致密化；在烧结后期，这类液相有些能固溶进入 Si_3N_4 的晶格，形成单相的烧结体，达到净化晶界的效果。为寻找这种"瞬时液相"或者说能与 Si_3N_4 形成固溶体的添加剂，人们做了大量的相图研究，并从中发现了 β-Si_3N_4 的固溶体——sialon。

由"瞬时液相"烧结的 Si_3N_4 固溶体的性能来看，例如单相 sialon 陶瓷（分子式为 $Si_4Al_2O_2N_6$ 的室温强度为（440±60）MPa，400℃时强度为（410±30）MPa，并且直到1 400℃基本不降，显示了以"瞬时液相"烧结的 Si_3N_4 固溶体（β-sialon）在改善晶界性能上所起的卓越效果，可是光以 Al_2O_3 和 AlN 为添加剂制备的 Si_3N_4 固溶体所得的抗弯强度毕竟太低。自从 Tsuge 报道了同时添加 Al_2O_3 和 Y_2O_3 的室温强度可达1 300 MPa 以后，Y_2O_3 一直被视为制备陶瓷的有效添加剂。Jack 等在 Si_3N_4 相图关系方面的大量工作终于使英国 Lucas 公司合成出了世界上性能最好的以 Y_2O_3 为添加剂的 β-sialon 陶瓷（商业牌号为 Syalon），其室温强度为 1 000 MPa，1 300℃时强度为 700 MPa。应该承认，Y_2O_3 的使用，虽然使 sialon 的性能取得了突破性进展，但由于液相出现的温度为 1 350℃，因此它们在冷却过程中所形成的玻璃相的软化温度要低于 1 350℃，从而会对材料高温强度产生影响。另外原料中不免含有 Ca、Mg、Li 等大离子杂质，如何消除这类大离子在晶界上的存在，成为以固溶体方式晶化晶界研究中的一个新课题。

近几年研究发现，AlN 或某些大离子氮化物和氧化物在高温时可同时进入 α-Si_3N_4 的晶格，形成高温下也是稳定的固溶体，即所谓的 α-sialon。α-Si_3N_4 的两个填隙空洞，可容纳 Li、Ca、Y 等大离子。进一步研究表明，大多数稀土元素也能进入填隙空洞，形成 R-α-sialon 有限固溶体，其中 R 代表金属离子，包括 Li、Mg、Ca、Y 和除 La、Ce、Pr、Eu 之外的稀土元素。

对 sialon 陶瓷的研究经历了一个从单相到复相的过程。对单相材料来讲，在制备、性能和使用上均存在局限性，这些促使陶瓷材料向复相化方向发展。通过相的调节和剪裁，复相陶瓷可具有其组成相的综合优越性能，并有可能产生新的附加性能。复相陶瓷已成为今后陶瓷材料发展的重要方向。

总之，sialon 是指 Si_3N_4 中的 Si 原子和 N 原子部分地被 Al 或（Al+M）（M 为金属离子，如 Mg、Li、Y、稀土等）及 O 原子置换所形成的一大类固溶体的总称。sialon 保留了 Si_3N_4 的优良性质，如强度、硬度、耐热性等，并且韧度、化学稳定性和抗氧化性均优于 Si_3N_4。sialon 材料以其优越的力学性能、热学性能和化学稳定性，被认为是最有希望的高温结构陶瓷之一。

4.1 单相赛隆陶瓷分类及其特性

sialon 种类很多，最早研究是从单相 sialon 开始的，单相 sialon 包括 β-sialon、α-sialon、O-sialon、X 相、AlN 多型体等。目前已显示出工业应用价值的单相 sialon 陶瓷主要有 β-sialon、α-sialon、O-sialon。由于 X 相在相图中稳定存在的区间比较小，组成和结构尚无定论，关于其性质的研究和报道也比较少，在此就不再叙述。AlN 多型体可参考本章前一节。不同的相具有不同的结构和组成，所以性质就存在差异，现分别介绍如下。

（1）β-sialon（简称 β′）

β-sialon 是 β-Si_3N_4 与 AlN、Al_2O_3 的固溶体。β-sialon 与 β-Si_3N_4 有着相似的晶体结构（相同的阳离子/阴离子：M/X = 3:4），所以它的物理性质和力学性能与 Si_3N_4 陶瓷也非常相似。β-sialon 固溶体中如果存在大量的 Al_2O_3，那么化学性质就接近于 Al_2O_3 的化学性质，而与 Si_3N_4 相比差异较大，因

此，β-sialon是介于Si_3N_4和Al_2O_3陶瓷之间的一类材料。

1）结构通式　β-sialon的结构通式为$Si_{6-Z}Al_ZO_ZN_{8-Z}$，其中Z为Al和O置换Si和N的置换量，$0<Z\leqslant4.2$。从Si_3N_4-AlN-Al_2O_3-SiO_2系1 750℃等温截面图中可以看出，β-sialon是最稳定的晶相，所以说β-sialon是最有希望的耐高温sialon。

2）外观　β-sialon与β-Si_3N_4有着相似的晶体结构，均为六方晶系，在扫描电子显微镜下观察到的β-sialon是典型的六方柱状晶体，它比β-Si_3N_4晶体粗大，呈柱状。

3）密度　β-sialon的密度可由下式计算得到：

$$\rho(g/cm^3)=(280.5666+0.8887Z)/[(7.6059+0.0273Z)^2\times(2.9108+0.0244Z)\times0.866]$$

当Z从0增加到4.2时，晶胞尺寸增大，密度下降，从3.2 $g\cdot cm^{-3}$降到3.05 $g\cdot cm^{-3}$。

4）热学性质　β-sialon的热胀系数与z值有关，当z从0增加到4.2时，晶胞尺寸增大，热胀系数从3.4×10^{-6} K^{-1}降到2.4×10^{-6} K^{-1}。β-sialon的热胀系数比β-Si_3N_4（3.5×10^{-6} ℃$^{-1}$）低，因此β-sialon抗热震性优于β-Si_3N_4［移1］，z值越小，抗热震性越好。对$Z=4$的β-sialon试样经1 200℃加热后置于冷水中做急冷试验，结果试样无裂纹。β-sialon抗热震性随着AlN、Al_2O_3替代物的增加而降低，而在sialon材料中添加BN，则有助于抗热震性能的提高。β-sialon的热导率在1 000℃与Al_2O_3材料相同而低于Si_3N_4材料，但它不会像Si_3N_4那样热导率随温度升高而急剧下降。

5）化学稳定性

① 抗氧化性　β-sialon的抗氧化性明显优于Si_3N_4，而与SiC相近，这是由于β-sialon表面形成莫来石质氧化物保护层的缘故。随着β-sialon中Z值的不同，材料的抗氧化性也不同，一般按着$Z=0.25$、0.5、1.9的次序抗氧化能力下降。当加入1%Y_2O_3作烧结助剂时，Y_2O_3存在于晶间相中，出现了较快的氧化速度。Y_2O_3含量进一步增加，氧化速度增加显著。这表明：Y_2O_3加入量的增加，导致固相保护层难以形成。当β-sialon在烧结过程中加入1%～3%Y_2O_3时，β-sialon中可产生2%～6%的残存玻璃相。即使只有1%的Y_2O_3，材料的热硬度也会受到消极影响，超过1 000℃以后，材料的应用受限。然而，在中、低温下少量的烧结助剂对材料的抗折强度又有积极作用，其中玻璃相是一个预裂纹途径，这样就会出现裂纹偏转，从而增加了断裂能，致使材料的抗折强度提高。

② 抗熔融金属和酸碱盐性　β-sialon与熔融金属（如Al、Fe、Cu、Zn和钢等）的相容性也非常好，不易被侵蚀，还能耐硫酸盐和碱的作用。在1 200℃下，将Al、Cu的熔体放入坩埚中保温30 min，同样将纯铁和铸铁在1 600℃保温30 min，结果发现金属和坩埚均没有受到侵蚀。把β-sialon材料和Si_3N_4材料制成棒状试样浸到1 650℃的铁水和高炉渣中3 h，观察抗侵蚀情况，发现β-sialon材料明显优于反应结合的Si_3N_4材料。表2.4-19为反应烧结Si_3N_4（RSSN）、热压烧结Si_3N_4（HPSN）及β-sialon分别被低碳钢和不锈钢侵蚀的情况。

表2.4-19　sialon与Si_3N_4被熔融金属侵蚀的情况

钢	温度/℃	时间/min	损失（质量分数）/%		
			RSSN	HPSN	β-sialon
低碳钢	1 650	25	100	84	5
不锈钢	1 600	15	100	17	5

6）力学性能　在各种单相sialon中β-sialon具有最高的室温断裂韧度。β-sialon的硬度和强度稍低于β-Si_3N_4粉，但韧性比β-Si_3N_4好。

β-sialon的力学性能与Z值有关。由结构知，z值增大则晶胞尺寸增大，导致键强减弱，结构疏松，故弹性模量和抗折强度都下降。当Z从0增加到4.2时，E从300 GPa降到200 GPa，抗折强度从450 GPa降到400 GPa。但断裂韧度K_{IC}却表现为Z值低（10% Al置换）时高，Z值高（65% Al置换）时亦高，Z=3（50% Al置换）时呈最低值。β-sialon有1 000 MPa的高强度，但在1 000℃以上时，由于晶界间的玻璃相软化，强度降低。表2.4-20列出常温下Z=3的β-sialon的性质。

表2.4-20　β-sialon（Z=3）的性质

韦伯模量	15
三点抗弯强度（20℃）	945 MPa
抗拉强度（20℃）	450 MPa
抗压强度（20℃）	3 500 MPa
弹性模量（20℃）	300 GPa
硬度（20℃）	1 800 $kg\cdot mm^{-2}$（$HV_{0.5}$）
泊松比	0.23
密度	3.259 $g\cdot cm^{-3}$
热胀系数（0－1 200℃）	3.04×10^{-6} K^{-1}
热导率（20℃）	22 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$
电阻率（20℃）	1 010 Ω·m
导磁率（10 GHz，20℃）	8.2
介电损耗（10 GHz，20℃）	0.002
热冲击（冷水淬冷）	900℃
摩擦因数（sialon/sialon 80℃油中）	0.04

（2）O-sialon（简称O′）

Al_2O_3固溶于Si_2N_2O（Silicon oxynitride phase）中，形成以Si_2N_2O为结构基础的固溶体，具有与Si_2N_2O相同的结构，称之为O-sialon。O-sialon与其他的sialon固溶体、AlN多型体不同，它属于氮氧化合物，而后两者都是以氮化物为基体的，因此它的性质与其它氮化物固溶体有很大差异。由于结构上的特点及含有较多氧，所以该材料在各种sialon材料中抗氧化性最佳，因而是一种很有使用价值的工程材料。

1）结构通式　O-sialon的分子式为$Si_{2-x}Al_xO_{1+x}N_{2-x}$（$0<x\leqslant0.4$）。用高纯的$SiO_2$、$Si_3N_4$和$Al_2O_3$配料经高温热处理后得到O-sialon，它的形成过程非常缓慢，这是由于动力学原因所致。添加各种能在烧成温度形成液相的烧结助剂能大大促进烧结过程，但是，这对其高温抗氧化性能有不利的影响。

2）物理化学性质和力学性能　单一的O-sialon力学性能不容易测量，因为如果不添加烧结助剂很难制备出单一的O-sialon。无添加剂的Si_2N_2O陶瓷在1 300－1 600℃具有很好的抗氧化性，其失重率比其它的sialon陶瓷都低很多。Ekerström等给出过O-sialon的力学性能的近似值：$HV_{10}\approx$ 1 600 $kg\cdot mm^{-2}$，$K_{IC}\approx3.3$ $MPa\cdot m^{1/2}$。O-sialon的韧性比较差，主要是由于Si_2N_2O与富SiO_2的玻璃相键合得非常强，导致玻璃相与晶体间产生明显的晶界，以致裂纹径直穿过晶体，因而没有拔出和裂纹分支效应的缘故。经过热处理后的O-sialon其韧性会奇迹般地提高：可达5.5 $MPa\cdot m^{1/2}$。随着Y_2O_3的加入，断裂韧度略有提高，硬度则略有下降。以

Y_2O_3 为添加剂经常压烧结制备的 $x=0.1$ 的 O-sialon 抗压强度在 420 MPa 左右。添加 Y_2O_3 和 Al_2O_3 后对 O-sialon 的高温性能有副作用，引起高温性能变差，在 1 300℃以上，抗氧化性随原料中 Al_2O_3 含量的增加而降低。

(3) M-Si-Al-O-N 五元系及 α-sialon（简称 α′）

1）结构通式　α-sialon 结构以 α-Si_3N_4 为基础，是 α-Si_3N_4 的固溶体。α-sialon 的结构通式为 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{14-n}$，$m/v=x$，$v$ 为填隙金属 M 的电价，m 为（Al-N）取代（Si-N）的取代量，n 为（Al-O）取代（Si-N）的取代量，m 和 n 是独立参数。

x 值的大小即最大固溶量与填隙离子半径大小有关，$x=2$ 的 α-sialon 至今未见报道。黄振坤等在稀土元素形成 α-sialon 的研究中，发现最大固溶量随离子半径的增大而减少，并发现 Ln-α-sialon 材料致密化与稀土元素重量有很大关系。例如 Yb-α′在 1 490℃就能发生收缩，1 550℃完全达到致密化，而稀土元素 Dy、Er 和 Yb 致密化所需温度为 1 600℃，Nb、Sm 等则大于 1 700℃才能达到烧结效果。其它如元素电子结构、元素电负性、反应动力学等也影响 α-sialon 形成。

2）α-sialon 的形成与热稳定性　α-sialon 含氮量比 β-sialon 高，故液相的黏度也高，这也是 α-sialon 难以致密化的原因。由于 α-sialon 可以吸收金属离子，所以具有净化晶界的作用，这些存在于间隙位置的金属离子对 α-sialon 结构起着稳定作用，使得 α-sialon 在高温下也能稳定下来。在氩气、氮气或碳化气氛中，温度高达 1 750℃时，α-sialon 非常稳定。在0～1 250℃温度范围内，用 X 射线测得的 a 轴和 c 轴方向的热胀系数分别为 3.3×10^{-6}℃$^{-1}$ 和 3.5×10^{-6}℃$^{-1}$，比 0～1 000℃温度范围 β-sialon（$Z=3$）的热胀系数（2.7×10^{-6}℃$^{-1}$）高，α-sialon 常温热导率约为 8 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，比 Si_3N_4（13～14 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$）和 β-sialon（14～20 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$）低很多，这些因素可能影响其抗热震性。

① 热稳定性与添隙离子半径的关系　根据 α-sialon 形成时的两种取代机制，目前已报道可进入 α-sialon 结构的金属有 Li，Ca，Mg，Y，Ln（Ln 为从 Nd 到 Yb 中除 La、Ce、Pr、Eu 之外的稀土金属，如 Nd，Sm，Gd，Dy，Er 和 Yb 等），其中能够单独进入 α-sialon 结构的最大的稀土离子是 Nd^{3+}，其离子半径为 0.099 5 nm；稍大一点的 Ce^{3+}，离子半径 0.103 nm，不能单独进入 α-sialon 结构，但它能和较小的稳定离子 Y^{3+}（半径 0.089 nm）一起进入。有学者对此解释为：在烧结初期 Ce^{4+}（离子半径相对较小 0.092 nm）和 Y^{3+} 一起进入 α-sialon 晶体结构，当温度高于 1 230℃温度时，$Ce^{4+}\rightarrow Ce^{3+}$。Ce-α-sialon 不稳定与其离子大小有关，随着稀土离子半径的增大，α-sialon 形成能力下降。某文献指出，在高温（≈1 800℃）下亚稳定的 Ce-α-sialon，在有液相存在情况下冷却到室温时，会很快地转变为 β-sialon 及其他相，这种转变很快，以至于在通常冷却速率下冷却后的样品中观察不到 Ce-α-sialon 的存在，即使以 600 K/min 的速率淬火，也才能观察到 20% 的 Ce-α-sialon，较低温度下热处理可使 α′相快速转变为 β′相及其他相。Ce-α-sialon 组分经自蔓延高温合成后得到的粉体以 Ce-α′及 β′为主晶相，然后在 1 750℃、20 MPa 热压 1 h 得到的 Ce-sialon 样品中 Ce-α′进一步减少，图 2.4-77 显示样品的背散射照片和对应的 α′和晶界的 EDS 分析结果。从图中可以看到，在照片中有三种不同颜色的区域，即黑色、灰色和白色，分别对应于 β′、α′和晶界相。许多 β′晶粒是长柱状的甚至是针状的，α′晶粒既有长柱状的也有等轴状的。如果在自蔓延高温合成获得的 Ce-α′中添加 Y_2O_3，则有助于稳定 Ce-α-sialon 相。添加 Ce-α-sialon : Y_2O_3 摩尔比为 1 : 0.375 后，获得样品的背散射照片和对应的 α′及晶界的 EDS 分析结果如图 2.4-78 所示。从图中可以看出，在样品中长晶粒是 α′主要形貌，由此可见，Y_2O_3 的添加能稳定 Ce-α-sialon 相，而且随着 Y_2O_3 添加量的增加，α′成为主要相。相比之下，Nd-α-sialon 更稳定一些，但富含氧的 Nd-α-sialon 也会像 Ce-α-sialon 一样很快转变为 β-sialon 和一个新的组成相 NdAl（$Si_{6-Z}Al_Z$）$N_{10-Z}O_Z$（名为 JEM），JEM 相与 β-sialon 具有相似的硬度，相当数量的 JEM 作为晶界相存在将提高 sialon 陶瓷的高温性能。

② α′⟺β′转变　在通常制备条件下得到的大多数 α/β-sialon 复合材料，并不是达到了真正的相平衡。最近研究结果[36,37]发现，一些系统、一定组成的 α/β-sialon 复合材料在长时间的热处理（温度可低至 1 100℃）后，也会发生 α-sialon⟺β-sialon 的相变，同时伴随晶粒形貌、sialon 组成及晶界相的变化。在冷却过程中形成的 β-sialon，与烧结温度下形成的稳定 β-sialon 相比，具有精细的颗粒（平均粒径 < 1 μm）和较高的强度，这种精细微观结构为在亚固相温度下设计材料的微观结构提供了诱人的前景，为优化微观结构和

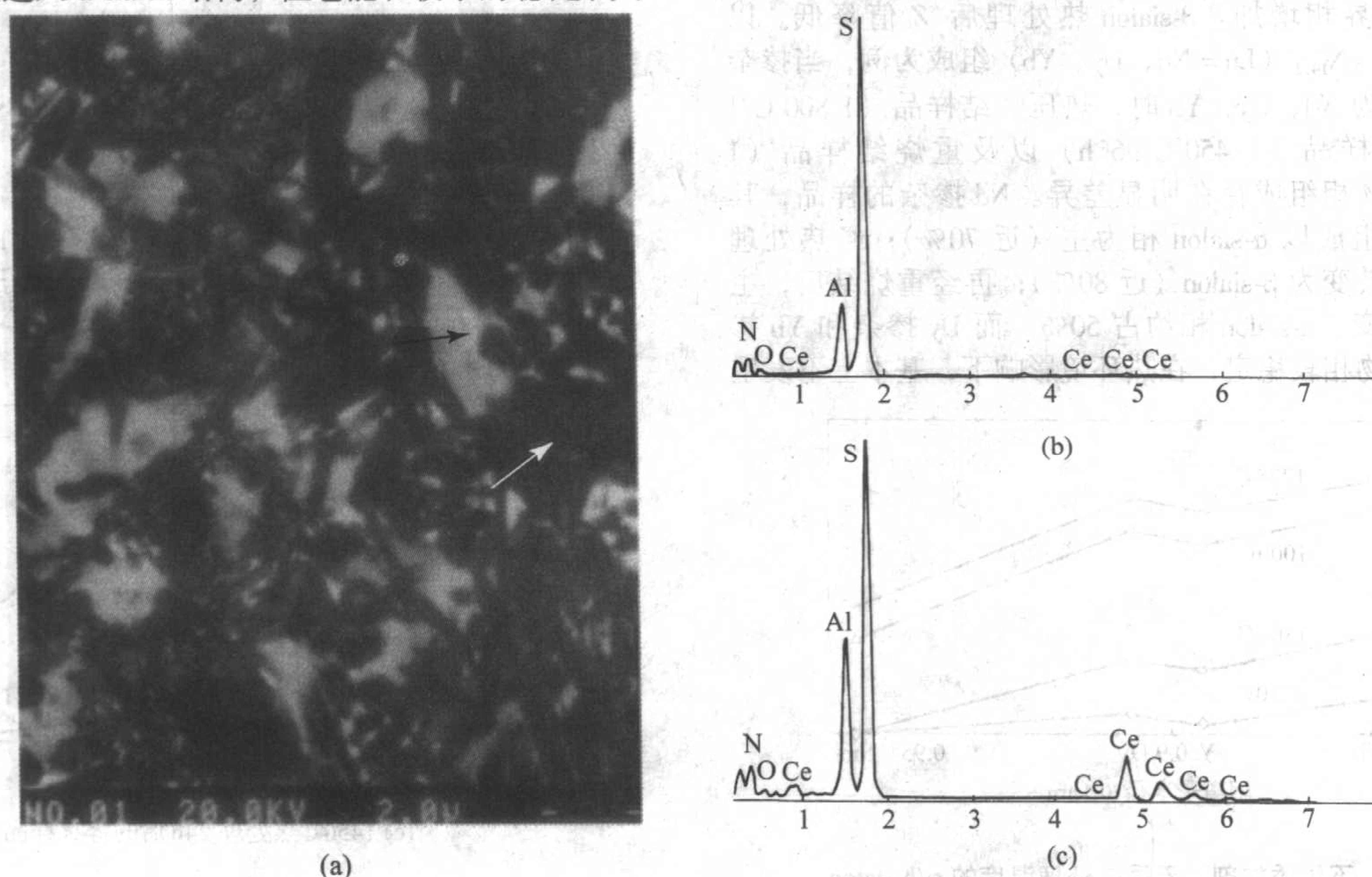
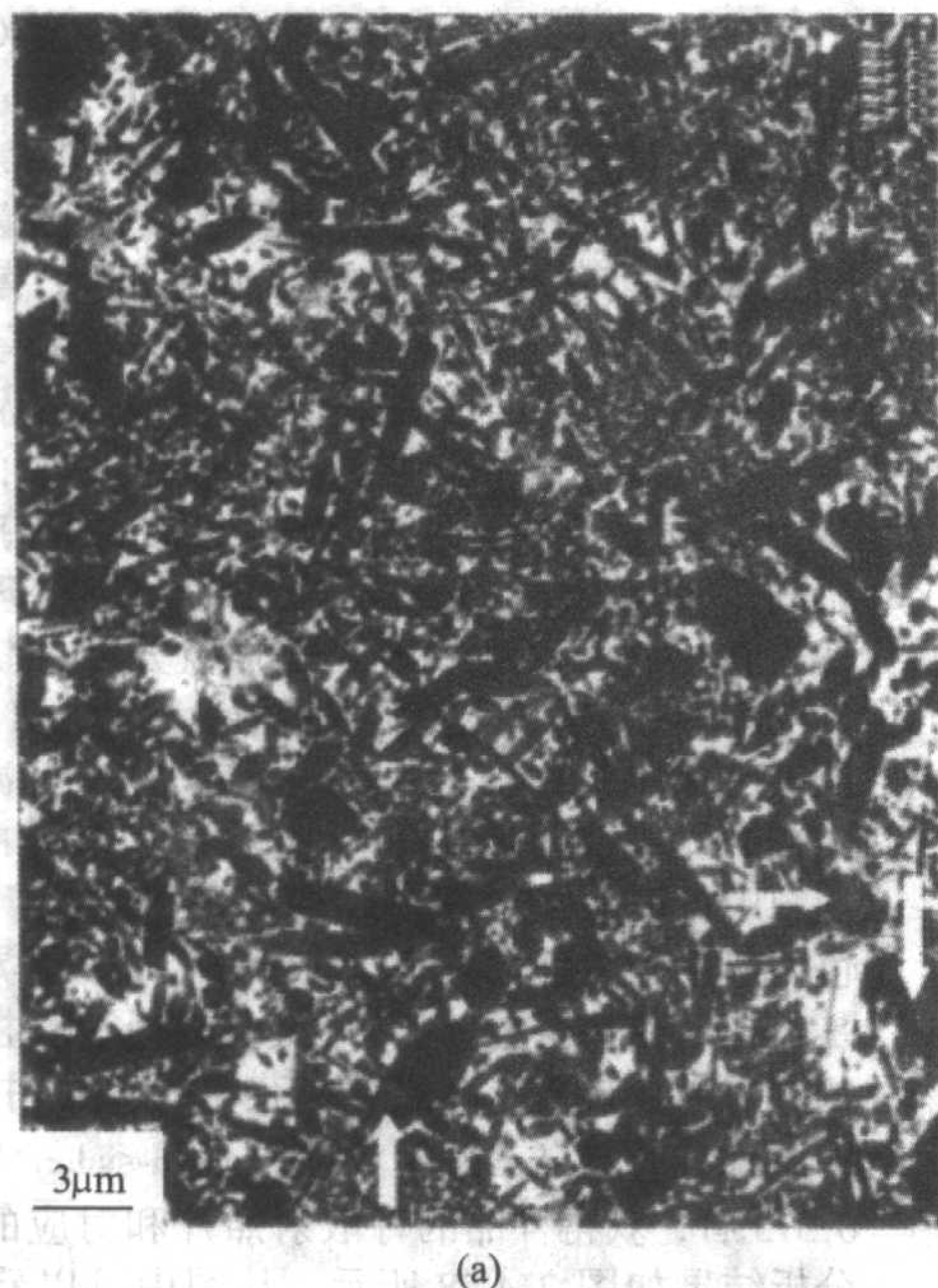


图 2.4-77　(a) 热压 Ce-α-sialon 样品的背散射 SEM 照片；(b) 白色箭头处 α′晶粒的 EDS 谱；(c) 黑色箭头处晶界相的 EDS 谱



(a)

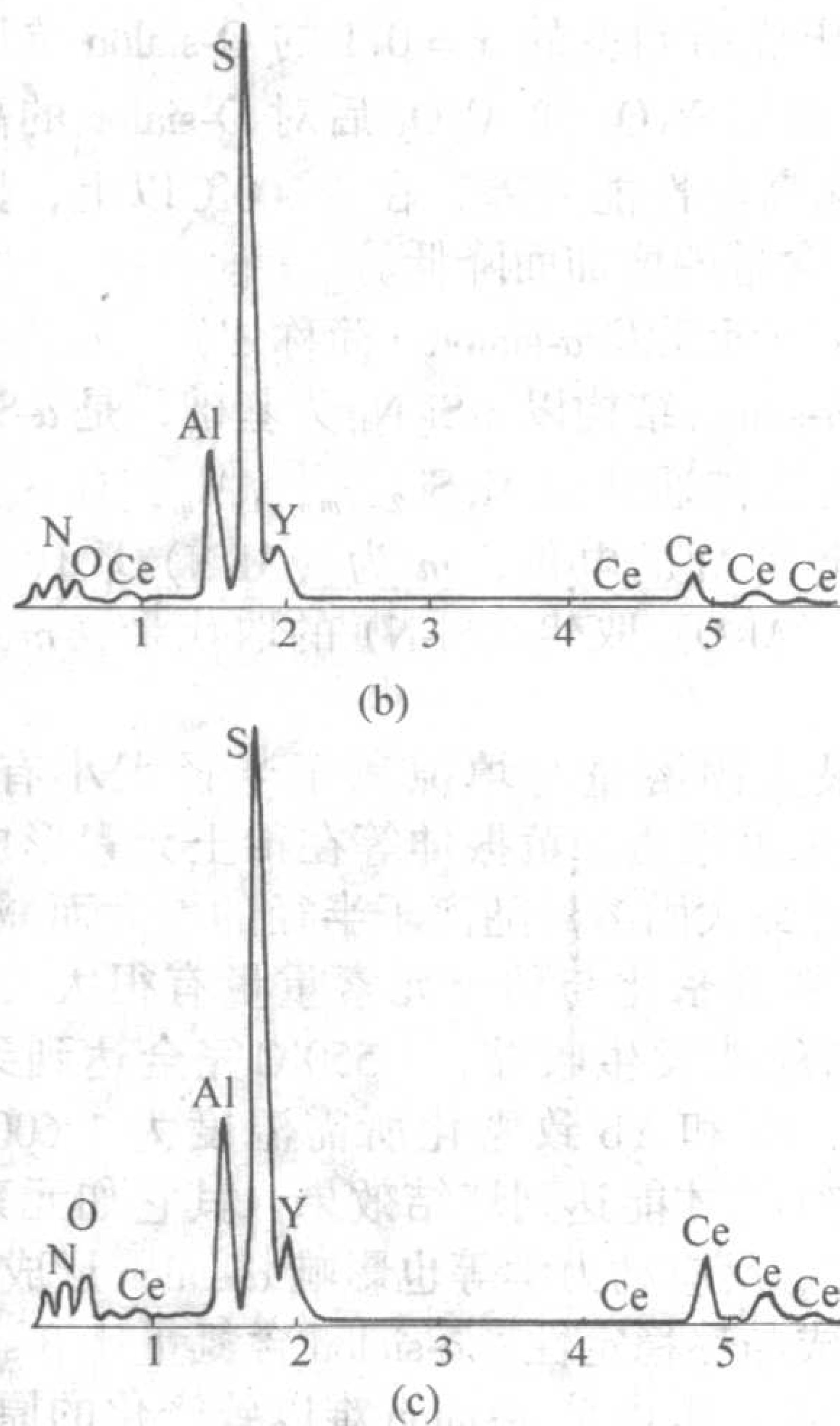


图 2.4-78 (a)热压 Ce-Y-α-sialon(Ce-α-sialon: Y_2O_3 = 1:0.375)样品的背散射 SEM 照片;(b)白色箭头处 α′晶粒的 EDS 谱;(c)晶界相的 EDS 谱

β′及 α-β-sialon 陶瓷的力学性能提供了一条可靠的途径，通过高温下冷却 α-sialon 来原位制备 sialon 复相陶瓷是可能的；另一方面，考虑对 α/β-sialon 材料高温应用的稳定性，因而 α′⇌β′ 转变备受人们的关注。

近年来，许多研究工作者在实验中发现，烧结时已经形成的 α′通过热处理能转变为 β′。α-sialon 在较高温度下形成，随着温度的降低或对其进行较低温度的热处理，α-sialon 会转变为 β-sialon 和其他相，其转变的程度和速率相当复杂，主要取决于所用的稀土添加剂和起始组成，并与烧结温度下包含的液相数量和组成以及热处理后形成的晶界相的类型和数量有关，并对热处理过程、热历史敏感。图 2.4-79 所示为不同离子（Ln = Yb、Y、Dy、Sm）的 α/β-sialon 复合材料在不同温度下热处理 24 h 后的 α-sialon 的含量。α/β-sialon 复合材料经热处理后（同时随热处理温度从 1 000 ~ 1 450℃ 变化幅度增大）发生变化：β-sialon 晶粒更多地变为长柱状；α-sialon 含量减少；晶界相增加。β-sialon 热处理后 *Z* 值降低。以 $Ln_{0.33}Si_{9.3}Al_{2.7}O_{1.7}N_{14.3}$（Ln = Nd、Dy、Yb）组成为例，当掺杂稀土元素分别为 Nd、Dy、Yb 时，热压烧结样品（1 800℃/1 h）、后热处理样品（1 450℃/96 h）以及重烧结样品（1 800℃/1 h）的物相组成存在明显差异。Nd 掺杂的样品，其烧结体的物相组成以 α-sialon 相为主（近 70%）；经热处理后，其主晶相转变为 β-sialon（近 80%）；再经重烧结后，主晶相又发生相变，α-sialon 相约占 50%。而 Dy 掺杂和 Yb 掺杂的样品，其物相较稳定，在热环境影响下，基本上不发生相变，从而保持 α-sialon 相的稳定性。图 2.4-80 说明了 $Ln_{0.33}Si_{9.3}Al_{2.7}O_{1.7}N_{14.3}$（Ln = Nd、Dy、Yb）样品的相稳定性。

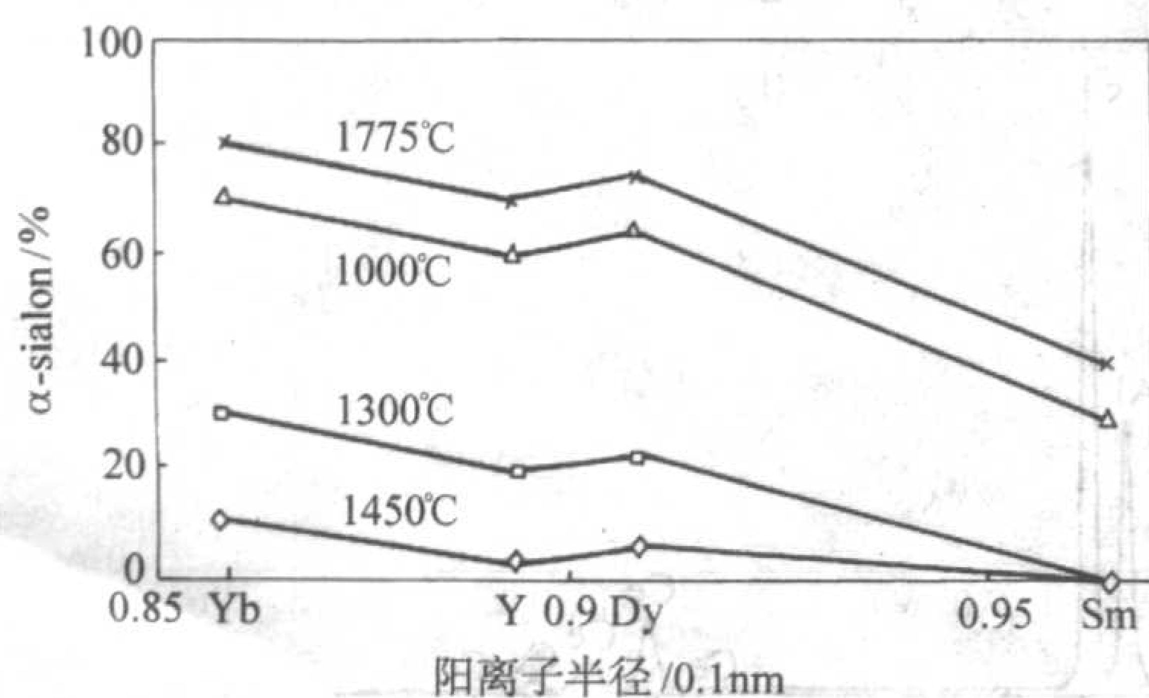
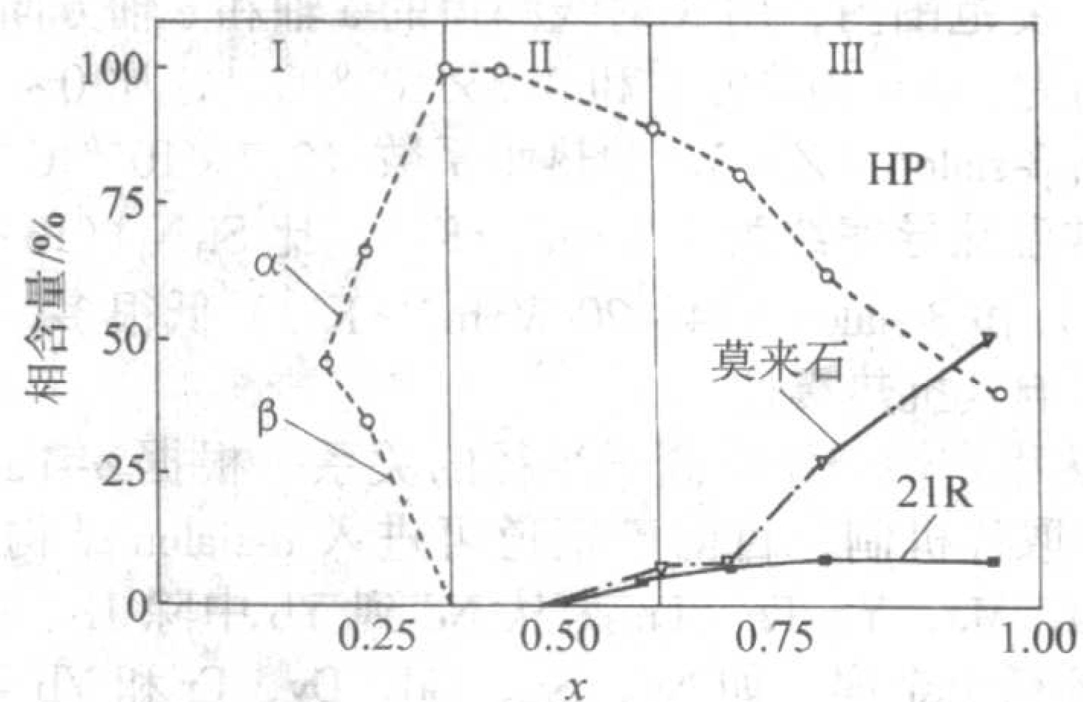
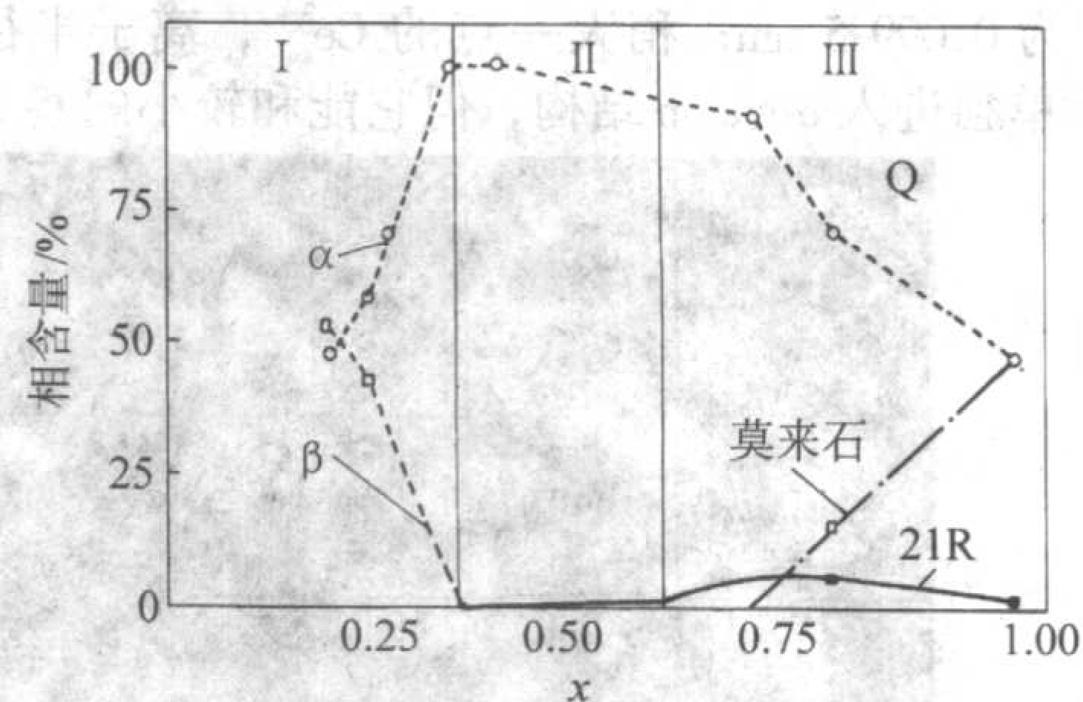


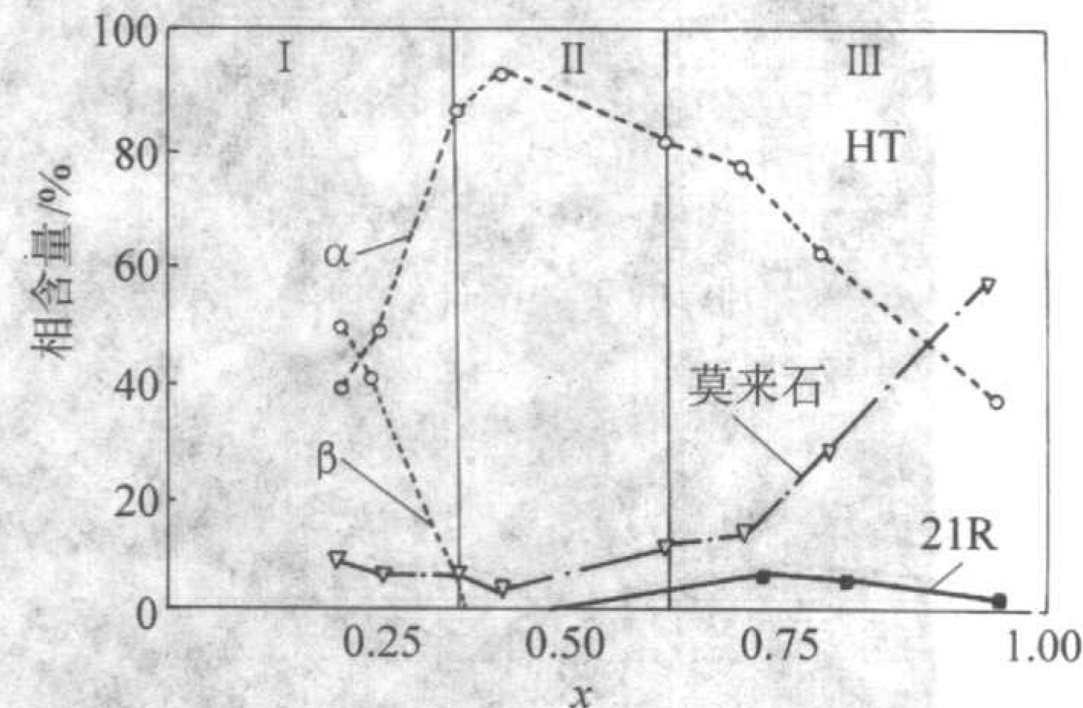
图 2.4-79 不同添加剂、不同热处理温度的 α/β-sialon 样品中的 α/（α + β）比



(a) 热压样品



(b) 从1750℃淬火样品



(c) 1450℃热处理 24h 后的淬火样品

图 2.4-80 添加 Dy 的 α-sialon 相含量与 *x* 值的关系

通过对添加 Dy 的 α-sialon 的研究发现，材料中的相组成还与炉冷速率及热处理工艺有关，且与 x 值有关，如图 2.4-78 所示。所得材料主要分为三个区：在第一区（Ⅰ），$0<x<0.35$，主要的晶相是 α′相和 β′相；在第二区（Ⅱ），$0.35\leqslant x<0.6$，α-sialon 是主晶相；在第三区（Ⅲ），$x>0.6$，主晶相仍是 α-sialon，但含铝的 Dy-黄长石相（$Dy_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$，又称 M′相）随 x 值增加而形成，在 x 值较大时，也形成 21R-sialon 多型体，而且随 x 值增大，α-sialon 的晶胞尺寸增大。据分析，有两种不同的机理影响 α-sialon 的稳定性：一种是反应诱导机理，即 α-sialon 组成的变化和 M′或 garnet（石榴石）相的形成；另一种是 α-sialon 直接分解为 β-sialon 及一种适当的晶界相。反应诱导机理在所有添加稀土的系统中都存在，α-sialon 的分解机理只是对于添加 Sm 和 Nd 的 sialon 系统存在。在这种情况下，较低温度下 α-sialon 转变为 β-sialon 和一种或多种富含稀土的晶界相，在 M′相和 α-sialon 相之间争夺稀土离子的竞争决定了 α-sialon 的稳定性，即 α-sialon 的热稳定性与 M′相的稳定性有关，对于 Nd 和 Sm 的 sialon 系统，M′相似乎比 α-sialon 相稳定，而对于 Yb、Dy 和 Y 系统，α-sialon 相是稳定的。添加 Dy 的 α-sialon 在 $0.3\leqslant x\leqslant0.7$ 之间形成，比 Nd 和 Sm 系统中的形成区宽些（Sm-α-sialon：$0.3\leqslant x\leqslant0.5$；Nd-α-sialon：$0.3\leqslant x\leqslant0.6$），但比 Y 系统窄（$0.3\leqslant x\leqslant1.0$），在这些系统中 α-sialon 的固溶度随稀土离子半径的减小而增宽。热处理后 α-sialon 的固溶量 x 降低，当 $x<0.3$ 时，α-sialon 更富氧，从而与 β-sialon 在组成上相近，α-sialon→β-sialon 相变更容易发生。另外，不同的稀土元素对 R-α-sialon 材料的致密化和物相组成有影响，文献指出，样品达到完全致密化所需的热压温度随稀土元素原子量增加而降低，样品中 α-sialon 相的含量随稀土元素原子量的增加而变大，而晶界相 R-黄长石的含量随原子序数增加呈相反趋势，即原子序数越小，越容易形成 R-黄长石。

sialon 材料的相组成与其综合力学性能有直接关联性，因此原始化学组成、热处理过程和热历史的作用对力学性能的影响很明显。图 2.6-81 也说明了相关的实验结果：Nd 掺杂的样品由于其相结构的不稳定性，易相变为 β-sialon，因此表现出具有高断裂强度和韧度的特点；而 Dy 掺杂和 Yb 掺杂的样品，以 α-sialon 相为主晶相，更具有高硬度的特点。

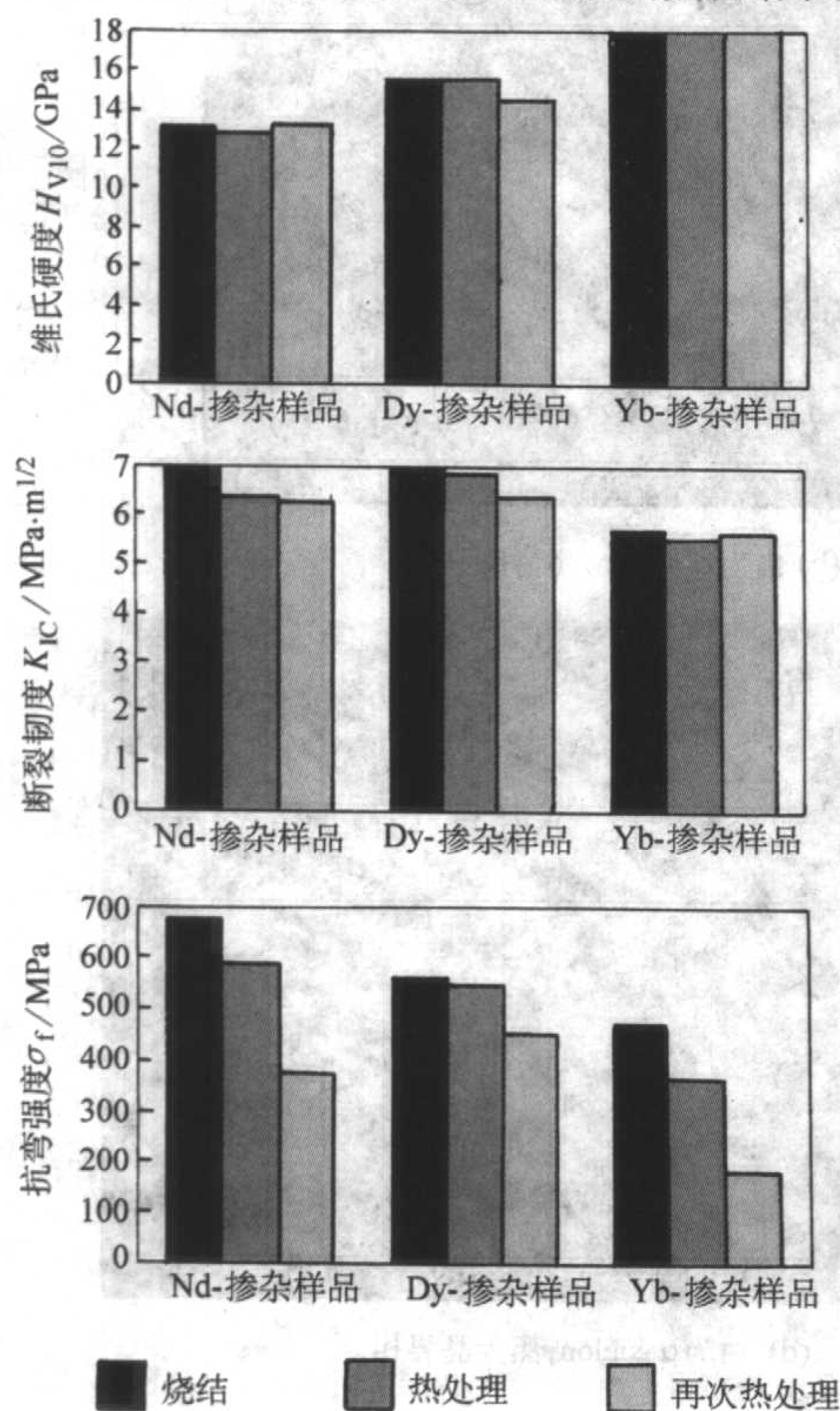


图 2.4-81　烧结样品、热处理和再次热处理对力学性能的影响

这种转变并不是任何情况下都会发生的。Mitomo 实验发现，对于半径小的离子稳定的 α-sialon，在晶界相（如 YAG 组成的晶界相）不与 α-sialon 晶粒发生反应时，并不转化为 β-sialon。这种复合材料热处理后只是发生晶界相的结晶，从晶粒界面转移到多晶粒交汇处。事实上，只有对大半径离子（如 Nd），以及晶界玻璃相多的情况下，才发生 α-sialon→β-sialon 相变。对于其他情况下按计量比设计的 α/β-sialon 复合材料，在1 450℃ 热处理 30 天后，α/β 比不发生明显变化。

另外，这种 α、β 之间的转变反应是可逆的，通过随后较高温度下的热处理，最初的 α-sialon 会重新形成，如上述的 Nd-α-sialon。孙维莹等认为，在 α′-β′两相区域，α′与 β′的组分非常接近，因此 α′→β′相变的产生主要取决于在液相中存在的 Ln 浓度。在热处理期间，一些液相或多或少地成为结晶相，由于所有这些结晶相中 Ln 含量均高于液相中的 Ln 含量，经过热处理的结晶化过程，剩余液相中 Ln 的浓度大大减少，为了达到平衡，部分已生成的 α′溶解到液相中，同时结晶析出新的 β′晶粒。对于具有相同组分，由轻、重稀土引起相含量的差别可以归因于含 Ln 化合物不同的结晶趋势。对于轻稀土，这种相变更易发生，在 1 300～1 500℃ 的温度范围内进行热处理，部分 α-sialon 会相变成 β-sialon。由此可见，α′、β′之间的转变与稀土离子半径、液相组成和热处理温度有关。

3）力学性能

① 等轴状 α-sialon　α-sialon 通常是等轴状晶粒结构，因此在 sialon 家族中以硬度高而著称，HRA（洛氏硬度）值达到 93～94，比一般 β-Si_3N_4 或 β-sialon 材料的 HRA 值高 1～2 度，显微硬度可达1 900～2 200 kg·mm^{-2}，且能保持到很高温度，这是它性能方面的主要特点。由于 α-sialon 晶粒接近等轴状，故强度与韧性比柱状 β-sialon 低。α-sialon 还具有出色的耐磨性。

② 长柱状 α-sialon　长期以来，在 α′材料中一般观察到等轴状的晶粒形貌，而在 β′材料中 β′呈现长柱状的形貌，并具有较高的断裂韧度。最近 I-Wei Chen 等用 β-Si_3N_4 作为起始原料，并采用分阶段保温以控制成核数量，得到 Y 系统及多种稀土元素系统的 100% 的 α-sialon 材料，其中部分 α-sialon 也可像 β-Si_3N_4 或 β-sialon 那样长成长柱状。由于具有长颗粒形貌的 α′晶粒既保持了 α′原有的高硬度，又能大大提高材料的断裂韧度，不像 α′-β′复相材料中断裂韧度的提高是通过牺牲部分 α′的高硬度作为代价的，因而具有长颗粒形貌的 α′陶瓷为制备高硬度、高韧度的结构陶瓷开辟了一条新的途径。具有长颗粒形貌的 α-sialon 陶瓷是近年来氮陶瓷领域内新的研究热点，国际氮陶瓷界权威人士、英国 Newcastle 大学的 Thompson 教授曾评论这一新的研究进展为制备高硬度、高韧度的结构陶瓷开辟了一条新的途径，并且对材料性能的初步研究也已发现长颗粒晶粒形貌会引起明显的增韧效果。

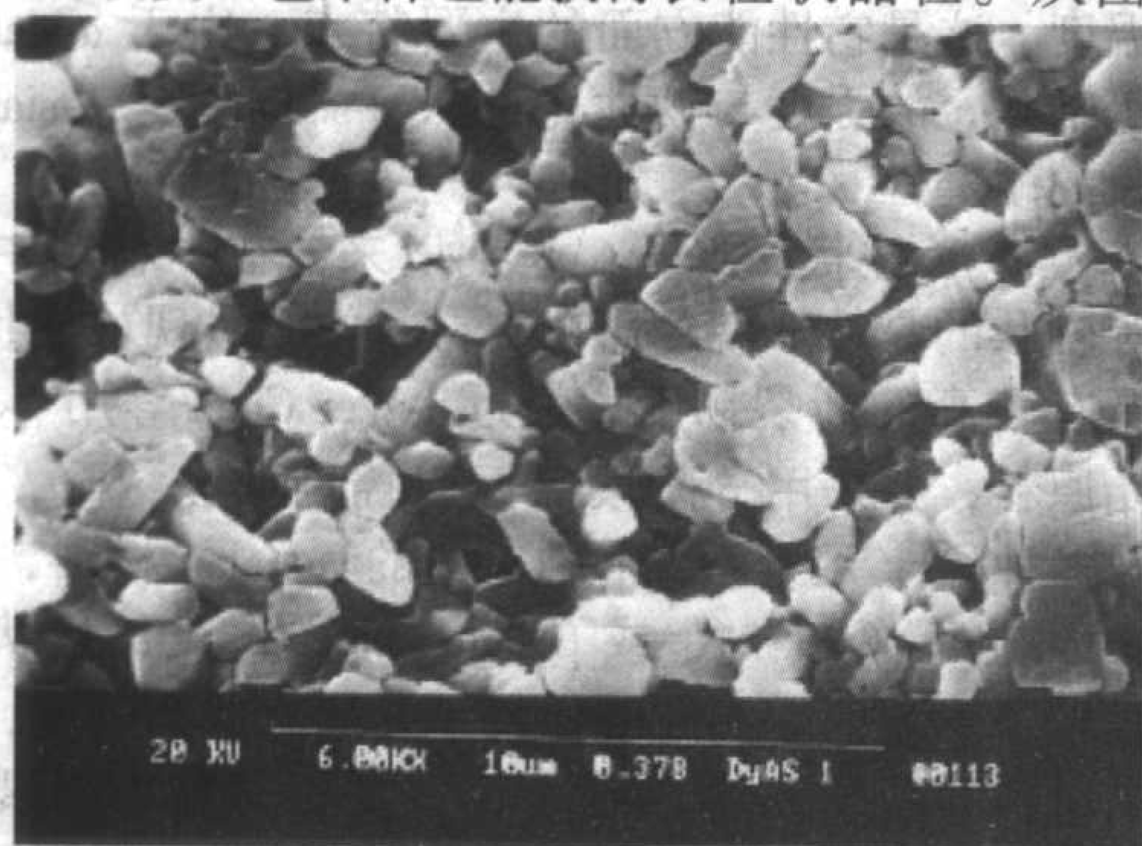
I-Wei Chen 等以 β-Si_3N_4 为原料，气压烧结工艺制备 α-sialon 时，获得了长颗粒晶粒形貌的 α-sialon。对此，他们认为 sialon 材料的制备一般选用活性高的 α-Si_3N_4，而它与 α-sialon 在结构上更相近，其转变不需发生结构重排，相对容易发生，因此形成的 α-sialon 晶粒数量较多，在随后的晶粒长大过程中相互碰撞、抑制，最终只能获得等轴状晶粒。而 α-Si_3N_4 与 β-sialon 在结构上相差较大，转变时成核困难，数量少，因此容易按结晶习性发育成长颗粒。近年来新的研究成果同时表明，α′在适当的条件下也能发展成长柱状晶粒形

貌。Shen等的工作显示，在Ln-Si-Al-O-N系统中，液相可促进长颗粒α′的形成。在Ca-Si-Al-O-N系统中，王浩等首先观察到了热压样品中α′晶粒的择优取向。Hewett等也报道了长颗粒Ca-α′晶粒的出现。李雅文等选用不同α/β比值的Si_3N_4原料制备材料，其α-sialon晶粒均具有长颗粒的形貌，但高β相含量的原料会阻碍材料的致密化，β-Si_3N_4相完全消失的温度也比α-Si_3N_4提高了100℃，导致α-sialon晶粒粗大，这说明Ca-α-sialon长颗粒的晶粒形貌的形成与起始原料无关。

在sialon陶瓷的制备过程中，通常加入金属氧化物（如MgO、CaO、Y_2O_3等）作为烧结助剂进行液相烧结，在随后的升温过程中，金属氧化物与氮化物（Si_3N_4及AlN）表面的氧化物形成低熔点的液相，sialon晶粒通过溶解、沉淀的过程析出并经历成核、生长的过程。β-sialon是在外延成核生长的，易发育成长颗粒状。以往对低x组分稀土系统α-sialon的透射电子显微镜观察均发现α-sialon在β-Si_3N_4上非均匀成核，且两者之间存在外延关系，这也被认为是导致α-sialon等轴状形貌的原因。而李雅文等对烧结温度为1 450℃的高x值Ca-α-sialon组分的透射电子显微镜观察结果表明，绝大多数情况下，α-sialon晶粒和邻近的α-Si_3N_4起始原料之间无外延关系，仅发现少数α-sialon晶粒在α-Si_3N_4上外延成核。进一步的能量色散谱（EDS）分析表明，非外延成核的α-sialon中Ca的固溶量远高于外延成核的α-sialon中Ca的固溶量，从而揭示出固溶量与α-sialon成核机理之间存在一定的关联，即α-sialon晶粒中高的Ca固溶量对应于非外延成核的趋势变强。王佩玲等利用TEM观察Ca-α-sialon的显微结构表明，当x值较低（如$x=0.6$）时，较多的α′晶粒呈现等轴状形貌，但也可以看到发育成长柱状的α′晶粒；而当x值较高时（如$x=1.4$）时，长柱状的α′晶粒也较多。此外，通过添加不同烧结助剂、改变升温速率等也能获得长柱状α-sialon。Chen发现改变工艺条件也能获得长柱状晶粒。从图2.4-82中看出，对于组成为95%α-Si_3N_4 + 5%β-Si_3N_4热压烧结的样品，其晶粒主要为等轴状形貌，在样品中也能观察到β-Si_3N_4相的形貌，在β-Si_3N_4相组成较高的原始粉体（60%α-Si_3N_4 + 40%β-Si_3N_4）烧成的样品中，颗粒长径比略高，但与前者对比不太显著。在1 800℃温度下热处理4 h后，两者都形成了长柱轴状形貌的样品，但原始组成中β-Si_3N_4含量高的样品，晶粒则更为细小。

通常，晶粒的形貌取决于以下因素：晶粒自身的结晶习性；生长系统及环境。根据Wulff定理，晶体在趋于平衡态时将调整自己的形状以使自身总界面自由能降至最低。对于晶体，其所显露的面尽可能是界面能较低的界面，从而可能导致晶体的各向异性生长，但在实际的生长环境中，晶体很难按照自己的结晶习性生长。当晶体所处的生长系统中生长驱动力过大时，所有界面都可能成为粗糙界面，即使生长习性为各向异性的晶体，也会变为各向同性生长，长成等轴晶。对于多晶生长，晶粒的形貌除了取决于以上两个因素外，还必须考虑晶粒之间的相互影响。其中，晶粒自身的结晶习性被认为是最本质的因素。α-sialon是典型的多晶生长，很多研究表明，α-sialon是局部过饱和的液相在未完全溶解的Si_3N_4上成核发育成晶粒的。当α-sialon从液相中脱溶出来、而后在未完全溶解的α-Si_3N_4上成核时，产生的晶格畸变较小，因此相对容易在短时间内形成大量的晶核，在随后的晶粒长大过程中相互碰撞、抑制，最终只能获得等轴状晶粒。另外，在这种瞬时液相烧结过程中，液相量很少，传质困难，很容易造成局部过饱和，生长驱动力过大，导致晶粒难以按照生长习性生长。

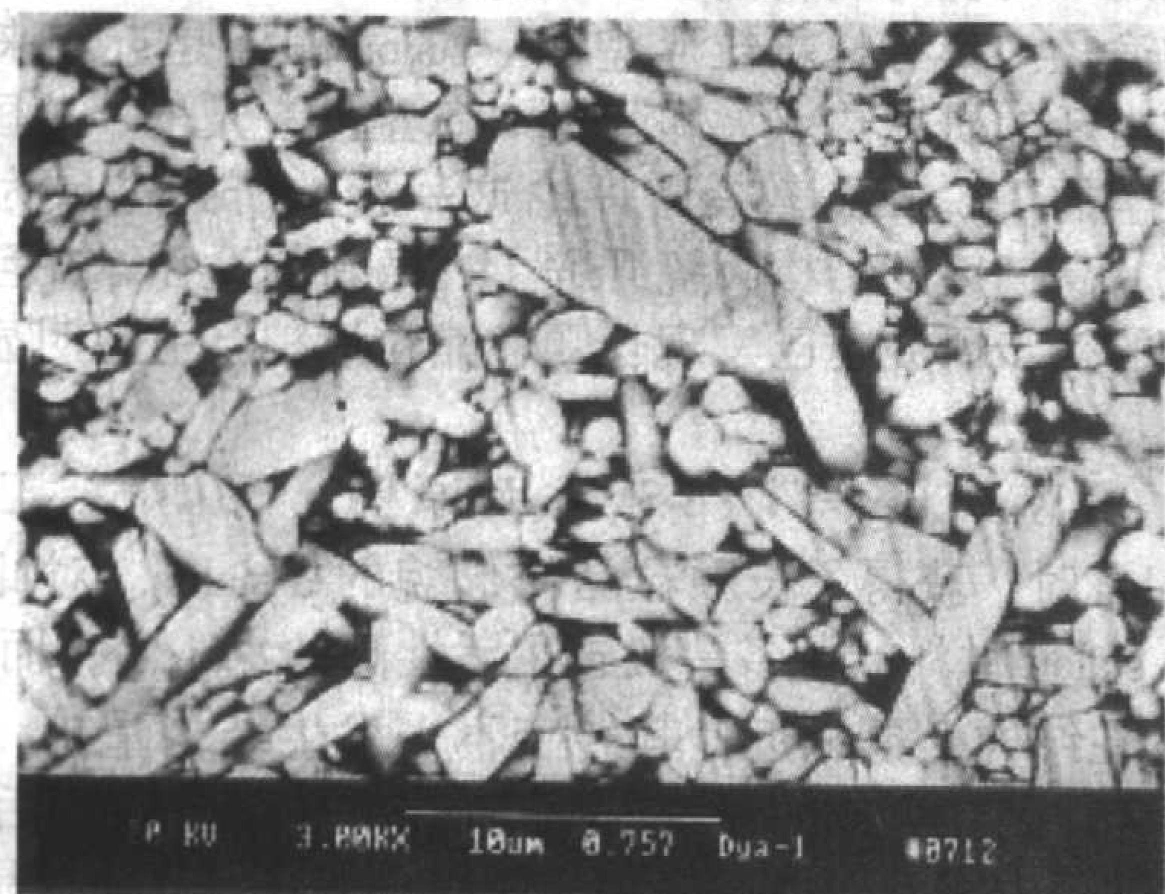
从晶体结构上看，α-Si_3N_4和β-Si_3N_4都为六方晶系，且底面和侧面的原子排列密度不同，底面内的原子排列密度较低，面间距也较小，导致底面的稳定性低于侧面，因此底面在能量上更有利于吸附从液相中脱溶出来的离子，即出现各



(a) 白为α-sialon，黑为β-Si_3N_4



(b) 白为α-sialon，黑为β-Si_3N_4



(c) 白为α-sialon，黑为晶界相



(d) 白为α-sialon，黑为晶界相

图2.4-82 Dy-α-sialon的显微形貌

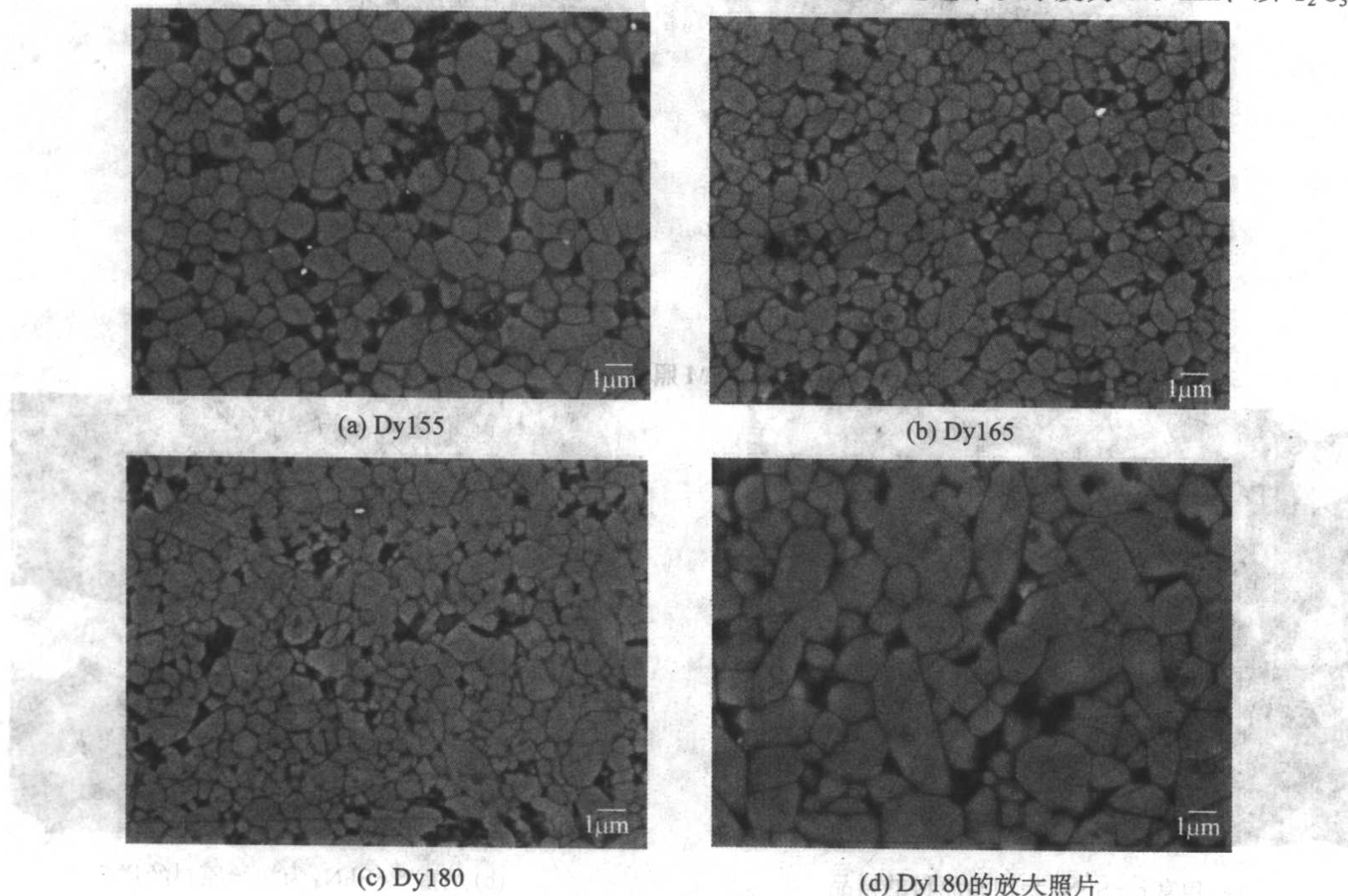
(a) 95%α-Si_3N_4 + 5%β-Si_3N_4；(b) 60%α-Si_3N_4 + 40%β-Si_3N_4；(c) 和 (d) 分别是样品 (a) 和 (b) 1 800℃热处理处理4 h后的样品

向异性生长，从这一点上来说，α-sialon 和 β-sialon 的晶粒在本征上都是可以生长成长颗粒形貌的。另一方面，晶粒生长过程中的液相和黏度以及晶粒之间的相互碰撞会影响晶粒的最终形貌。β-sialon 材料的制备大多数是以 α-Si_3N_4 为起始原料，虽然在随后的升温过程中还可能形成新的 β-sialon 核心，但总的 β-sialon 的晶核数仍较少；相比 α-sialon 而言，β-sialon 组分中较高的 O 含量和较低的 N 含量在高温下产生大量低黏度的液相，从而有利于较少的 β-sialon 晶核长成颗粒形貌，而以往对低 x 值 α-sialon 研究得到的材料大多具有等轴状的晶粒形貌，这是因为低 x 值组分在烧结过程中形成的液相量较少，且可以生长的 α-sialon 的核心数过多，各晶粒在生长过程中相互碰撞制约，难以按照其固有的习性生长。因此较少的晶核数目及较多的液相是得到长颗粒的保证，而中间相的形成与溶解又直接影响晶核数目与液相量。异相成核与各向异性生长是长颗粒的成核及生长的明显特征。

4）α-sialon 陶瓷的光学性能　最近，Karunaratne 等报道了添加某种稀土的 α-sialon 的光学性能，这种陶瓷具有相对较高的透明度，并呈现某种颜色，而且由于其同时具有光电性能和良好的力学和热学性能，从而扩大了 α-sialon 的应用领域，有望作为苛刻条件下使用的一种窗口材料。α-sialon 陶瓷的光学性能的研究成为目前 sialon 陶瓷研究的热点之一。制备 α′透明陶瓷的优点还在于稳定剂在烧结过程中形成瞬时液相，烧结后能固溶进入 α′晶格，引起晶界玻璃相的减少。在添加 Yb 的 α-sialon 陶瓷的合成中，发现在中性气氛下烧结可使 Yb-α-sialon 陶瓷呈现黄色，这是由于保持了较高的 Yb^{3+} 浓度，而将含 Yb^{3+} 材料在 1 750℃下长时间置于 CO 气氛中，会发生 Yb^{3+}-α-sialon→Yb^{2+}-α-sialon 转变，这时原来黄色的 Yb-α-sialon 将转变为黑色，因此，通过仔细控制烧结气氛和添加适当的稀土作为稳定剂，可以得到具有相对高透明度的、有颜色的 α-sialon 陶瓷。Sm^{3+} 和 Sm^{2+} 也同时存在 Sm-α-sialon 中，且在还原条件下会有 $Sm^{3+}\rightarrow Sm^{2+}$，但三价和二价的 Sm-α-sialon 材料都是不透明的。研究表明，Re-α-sialon 透明度是否高、是否有颜色，与稀土元素的电子构层和离子半径有关，含 Yb 的黄色透明的 α-sialon 的合成表明了实现材料结构－功能一体化的可能性，通过 PVD 或 CVD 制备透明的 α-sialon 薄膜和涂层，作为窗口材料，可将其在高温下抗氧化性、耐腐蚀性、耐磨、韧性及其光电性能结合为一体，应用于新的领域很有前途。

Shen 等通过对添加稀土的 α-sialon 的吸收光谱进行研究获得了相似的结果，添加不同稀土的 α-sialon，当样品磨至 100 μm 厚薄时，可表现出不同的颜色；添加 Yb、Er、Sm 和 Nd 的样品分别是黄色、粉色、黄绿和紫色，而添加 Dy、Tb 和 Y 的样品及纯的 β-sialon 没有显示出任何颜色。Krevel 等研究了 Tb-、Ce-、Eu-α-sialon 的透光性。

苏新禄等在氮气中 1 800℃、20 MPa 下热压 1 h 分别制得了三个样品，其中两个先分别在 1 550℃和 1 650℃保温 1 h 然后再在 1 800℃烧结，简单命名为 Dy155、Dy165 和 Dy180。它们的显微结构如图 2.4-83 所示。从图中可以看出，样品 Dy155 中大多数颗粒是等轴状的形貌，晶粒尺寸比 1 μm 大，样品 Dy165 晶粒形貌与此相似，但晶粒尺寸较小。这种差别可能是不同烧结过程导致的。按照 Dy-α′的形成过程分析，大约 40%α′的是在 1 550℃形成的，而当温度达到 1 650℃时，α′相的含量达到 65%。在中间停留过程中形成的 α′晶粒将为后期 1 800℃烧结提供晶核。由于在 1 550℃下形成的晶核比较少，因此在后期 1 800℃温度下烧结的样品将长成更大的晶粒。与 Dy155 和 Dy165 不同的是，不经过中间停留时间的 Dy180 样品，它的显微结构则显示了热压样品的典型形貌，即由等轴状晶粒和长晶粒组成。图 2.4-83d 是 Dy180 样品的放大照片。Dy155、Dy165 和 Dy180 三个样品（1.0 mm 宽度）在 1 500～4 000 nm^{-1} 波数的光学透过曲线如图 2.4-84 所示。每个样品频率位于 2 000 nm^{-1}（5.0 mm）。每个曲线在 3 500 nm^{-1} 处有一个吸收峰，对应 Dy^{3+} 的 $^6H_{15/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$ 电子跃迁。同时注意到在 2 840 nm^{-1} 和 2 920 nm^{-1} 波数处分别有两个吸收峰，相比于样品 Dy180 非常弱的峰来说，Dy155 和 Dy 165 样品的峰强度较高。在 1 500 nm^{-1} 到 4 000 nm^{-1} 波数段中，也出现相类似的现象。这可能与 Dy155、Dy165 较高的密度和相对均匀的结构有关。Dy155 和 Dy165 的最大透过率分别为 59% 和 57.5%，比 Dy180 要高约 12% 左右。苏新禄等还利用放电等离子技术在 1 700℃高温及热处理 7 和 17 小时，制备了组份为 $R_{0.33}Si_{9.3}Al_{2.7}O_{1.7}N_{14.3}$（R = Gd、Y 和 Er）的 α-sialon 陶瓷，它们在 4 000～1 500 cm^{-1}（2.5～6.6 μm）范围具有光学透过率。厚度为 0.5 mm、以 Y_2O_3 掺杂的 α′透



(a) Dy155　(b) Dy165
(c) Dy180　(d) Dy180的放大照片

图 2.4-83　Dy-α-sialon 样品显微结构照片

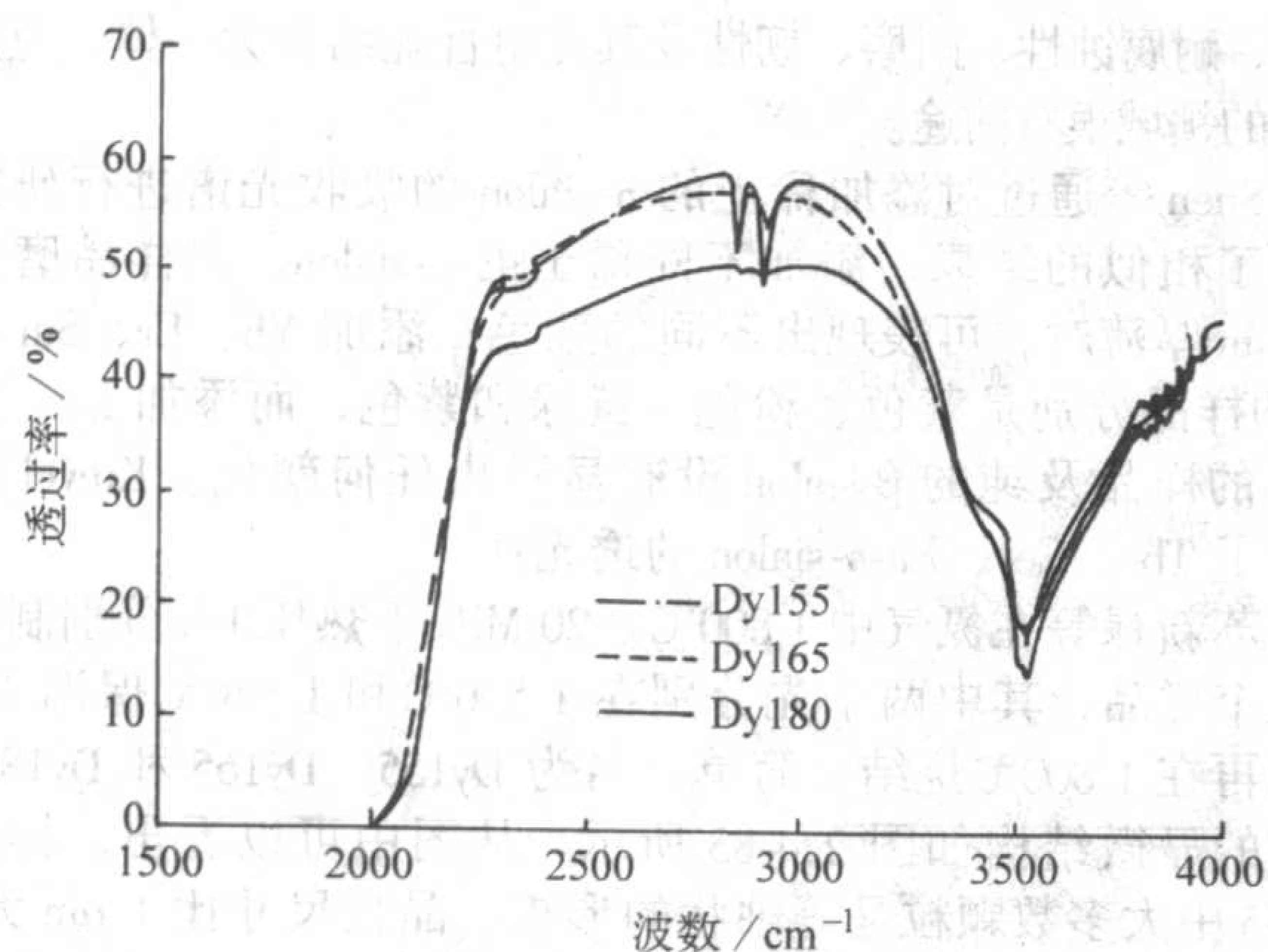


图 2.4-84　Dy155、Dy165 和 Dy180 样品（厚度 1.0 mm）的光学透过率

光率达到 56%。如热处理过长，由于第二相的形成，容易导致透过率下降，但合适的热处理条件能提高样品的透过率，如 Gd-α′的红外最高透过率从电火花烧结后的 47%提高到 56%。

上述透过率的差别可以通过样品的显微结构的分析来加以解释。图 2.4-85a 显示了热压制备的半透明 Dy-α-sialon 陶瓷试样的 TEM 照片，从图中可以清晰地看出 α-sialon 晶粒的分布，颗粒分布很均匀，样品很致密，最大透过率达到 65.2%。图 2.4-85b 为两个 α-sialon 晶粒间的晶格像，从图中可见，在两个 α-sialon 晶粒间的玻璃相很少，晶界宽度最高为 1.0 nm。透明 sialon 陶瓷相对高的透过率归因于陶瓷中晶界玻璃含量少和相对均匀的显微结构。

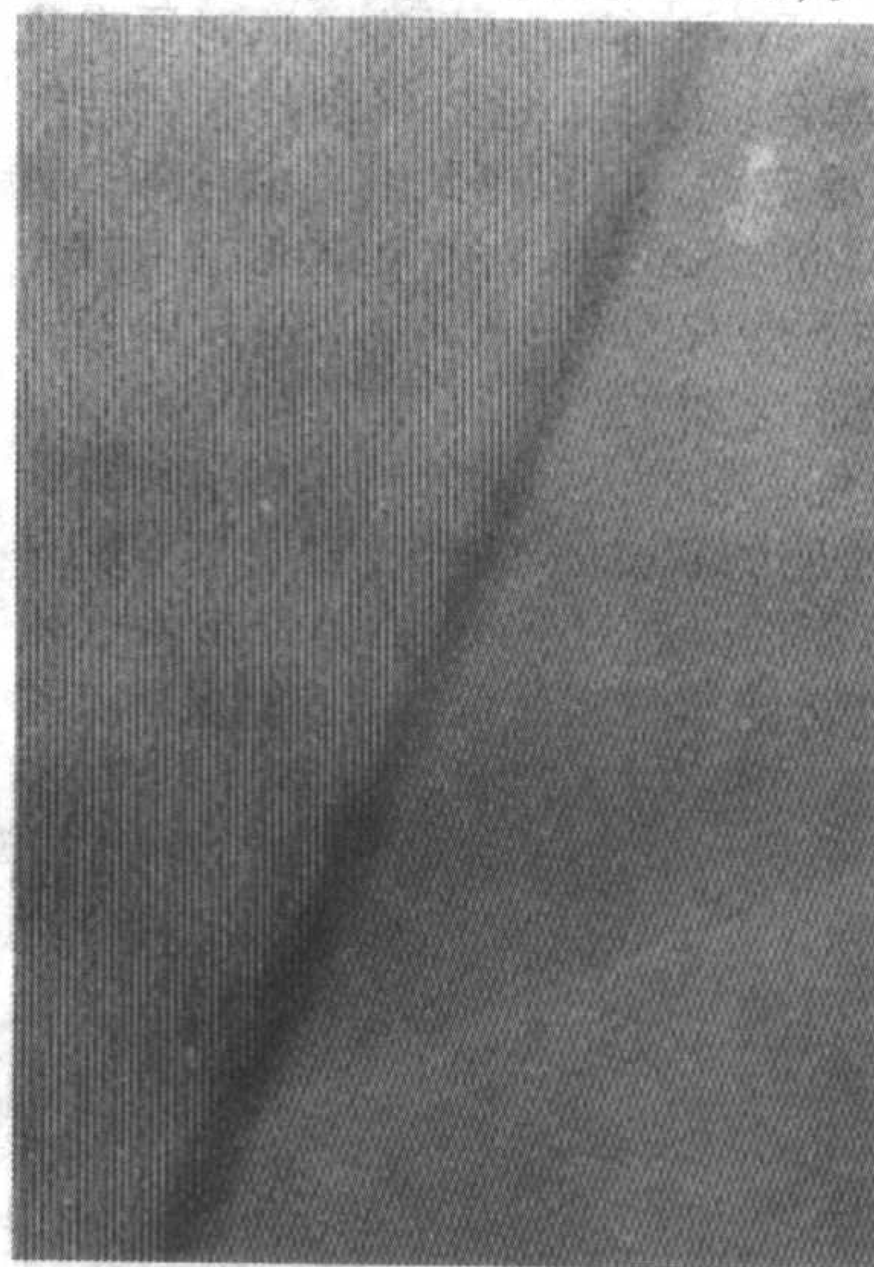
5）常见的 α-sialon 体系

① Li-Si-Al-O-N 五元系　匡绍凤等研究发现，固溶体的均相范围为 2n = 0.25 ~ 1.50，经过 1 700℃热压 2 h 和获得高致密的单相 Li-α-sialon，在氮气气氛中，它可稳定至1 750℃。Yu 等制备了长颗粒 Li-α-sialon。图 2.4-86 为富 α-Si_3N_4 和富 β-Si_3N_4 不同原始粉料合成的 Li-α-sialon 的形貌，由图可知，以 β-Si_3N_4 为初始粉料易长成长颗粒状形貌。另外，较小 m 值及较大 n 值、高温、高压能促进长颗粒的生长，不管是以 α-Si_3N_4 还是以 β-Si_3N_4 为初始原料，只有在 1 700 ~ 1 750℃和 20 ~ 25 MPa 的压力下才能将 Li-α-sialon 陶瓷烧结。低温下（< 1 450℃）Li-α-sialon 是稳定的，但热处理温度高于 1 450℃，则转变为高 Li 含量的 Li-α-sialon 和 β-sialon，含 Li 的埋粉有助于 β′→α′的转变。

② Ca-Si-Al-O-N 五元系　在所见的有关 α-sialon 的报道中，结构中具有最高固溶度的金属离子是 Ca^{2+}，单位晶胞能接纳 1.83 个 Ca^{2+}，这有利于降低烧结体中的晶界含量，净化晶界。CaO 的低成本也是 Ca-α-sialon 的一大优势。周艳平等在 1 700℃通过反应热压制备了单相 Ca-α-sialon 材料（见图 2.4-87），从图中可以看出，细小的晶粒发育成较大的长柱状晶粒。Ca-α-sialon 的形成是在液相参与下进行的，当晶粒周围被液相包围时，晶粒发育完整，形成较为平直的棱边，而当等轴状的晶粒与长柱状晶粒相互接触时，其平直的棱边变得光滑，而且晶粒向长柱状晶粒内切入，阻止长柱状晶粒的进一步生长（见图 2.4-88）。王佩玲等对于 x = 0.6 及

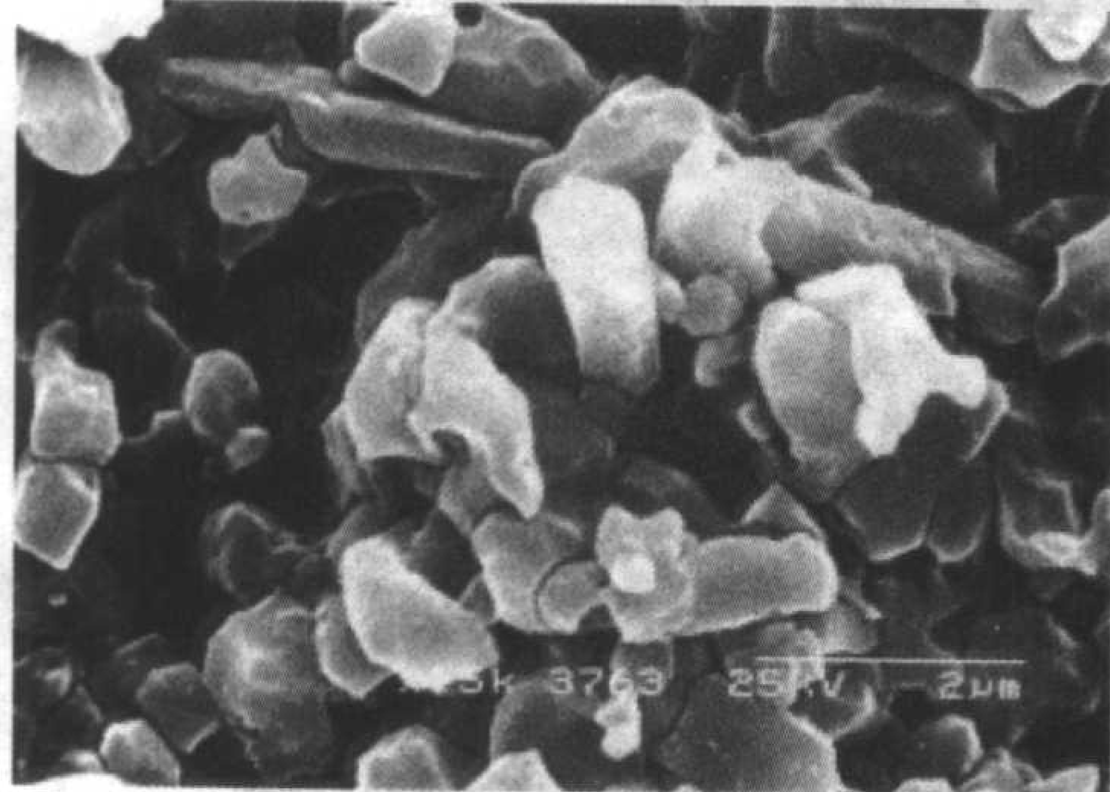


(a)



(b)

图 2.4-85　（a）Dy-α-sialon 陶瓷的 TEM 照片；（b）两个 α-sialon 晶粒间的晶格像



(a) 用富 α-Si_3N_4 为初始原料的样品



(b) 用富 β-Si_3N_4 为初始原料的样品

图 2.4-86　1 730℃、20 MPa 烧结 30 min 后热压样品的形貌

1.4 的热压样品进行了显微结构观察，并利用 EDX 对晶粒做了元素分析。对于 $x=0.6$ 的样品（见图 2.4-89），XRD 表明该样品由 α′构成，EDX 的图谱中元素的分析也说明该样品组成是 α-sialon。对于 $x=1.4$ 的样品（见图 2.4-90），除观察到晶粒外，TEM 中还发现不少长条状晶粒（见图 2.4-91），通过 EDAX 分析，发现长颗粒状物质为 21R（见图 2.4-92）。当 $x=0.6$ 时，较多的 α′晶粒呈现等轴状形貌，一般粒径小于 1 μm，但也可以看到发育成长柱状形貌的 α′晶粒，长度可达到 2 μm。当 x 值较高时，如 $x=1.4$，长柱状的 α′晶粒就较多，而且长度更长。

与 Y-α-sialon 和稀土-α-sialon 相比，Ca-α-sialon 具有固溶度范围大和高温热稳定性好的优点，而低成本的 CaO 又赋予材料良好的工程应用前景。王佩玲等研究发现，当 $0.6<x<1.0$，断裂韧度为 5.1 ~ 5.6 MPa · m$^{1/2}$，硬度 H_{V10} 为 19 750 ~ 18 150 MPa。Ca-α-sialon 具有相当不错的热稳定性和抗磨损性能。Kudyba-Jansen 合成出的 Ca-α/β-sialon 陶瓷的抗弯强度最高可达 600 MPa。

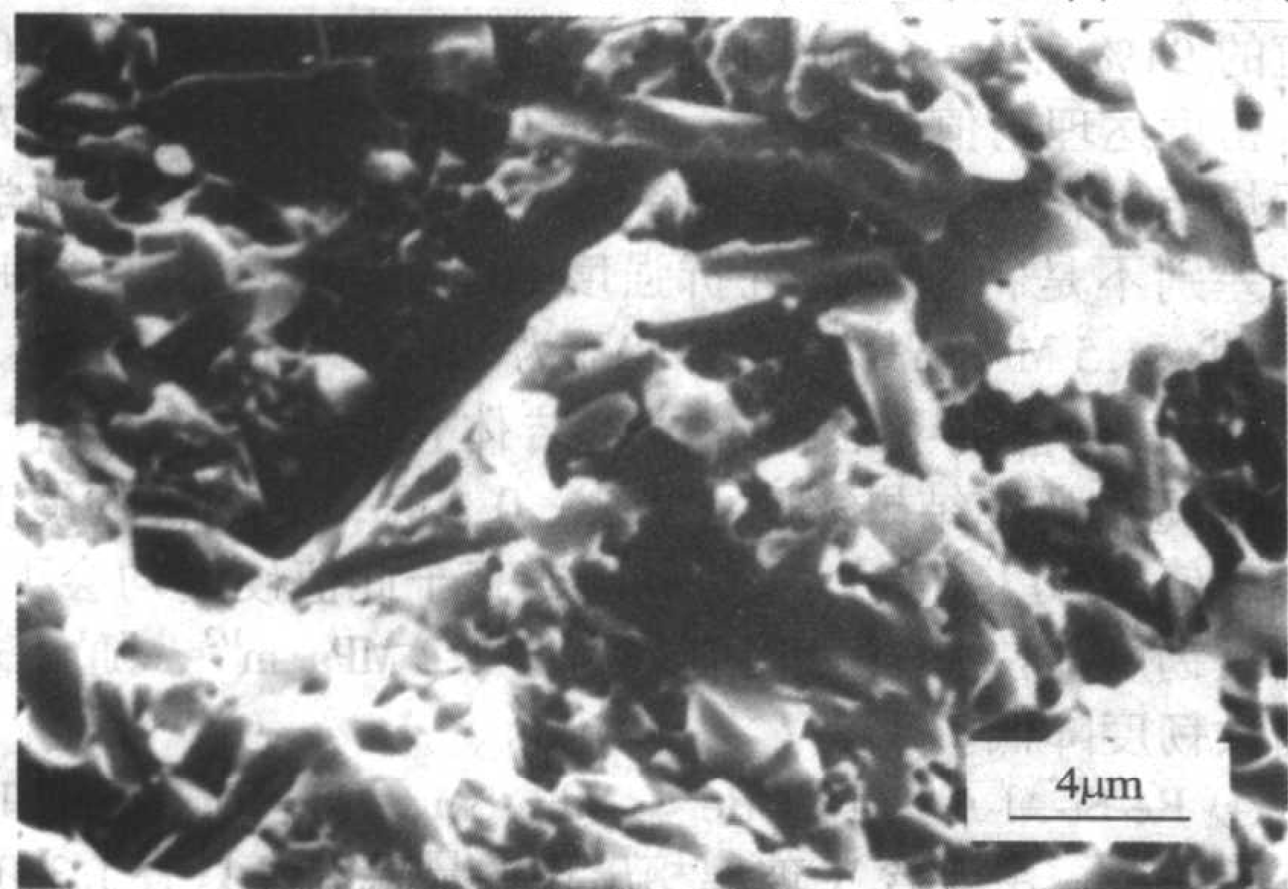


图 2.4-87　Ca-α-sialon SEM 照片

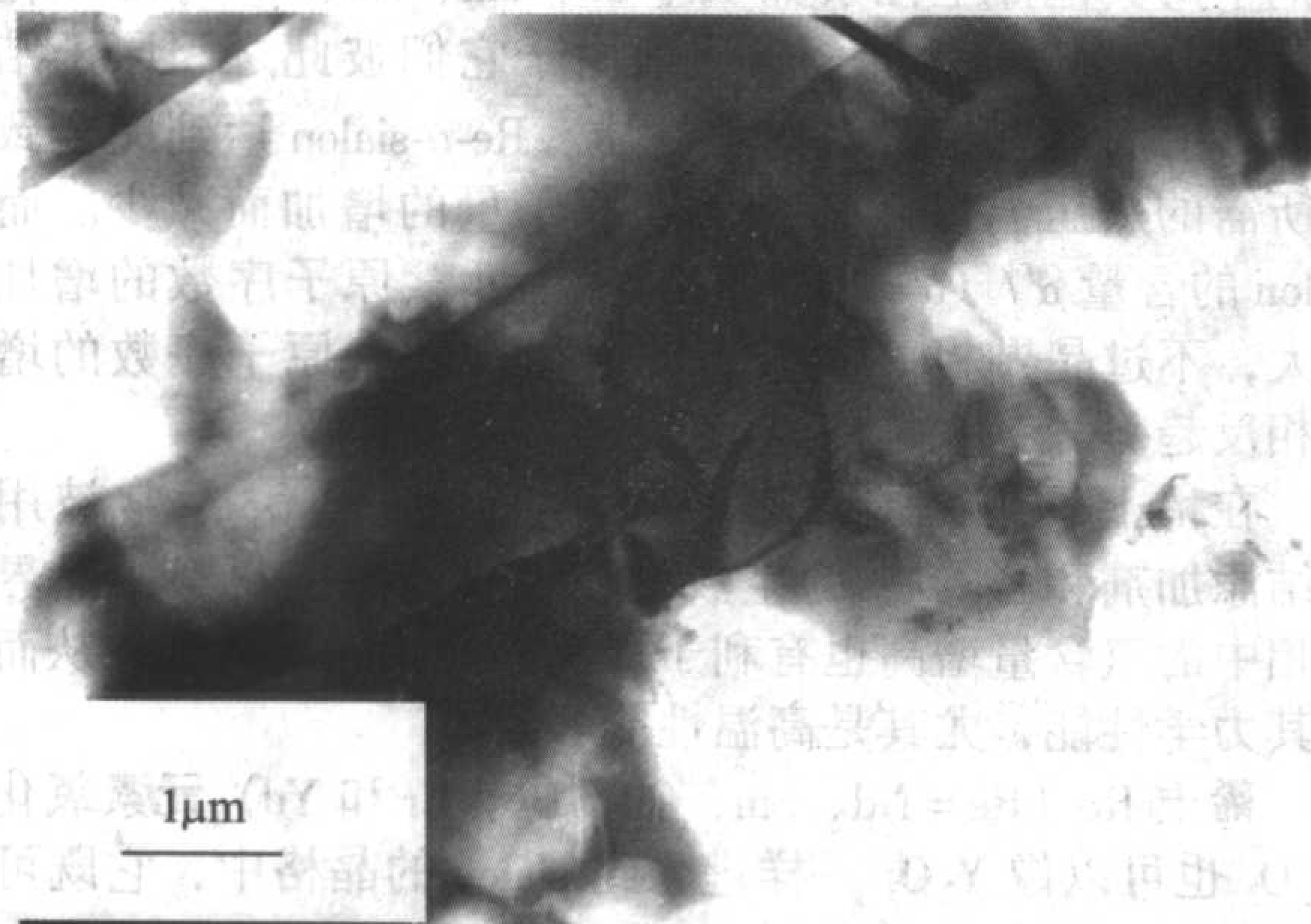
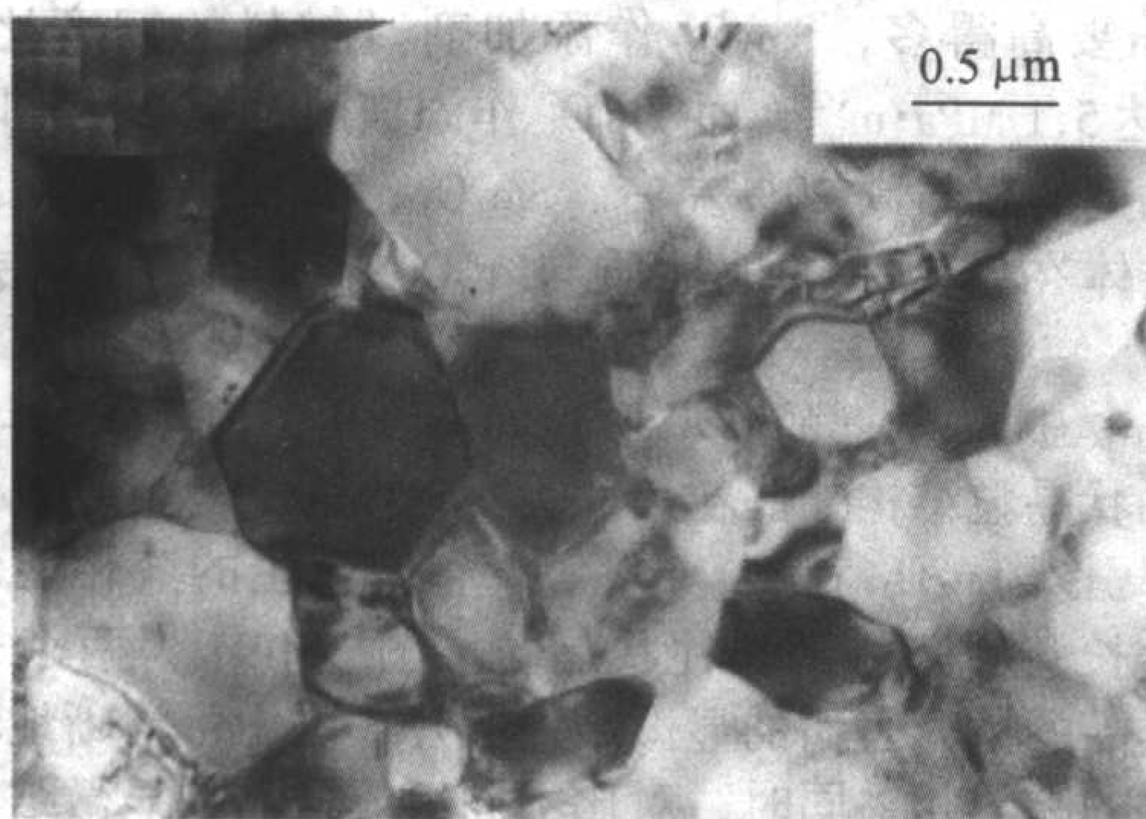
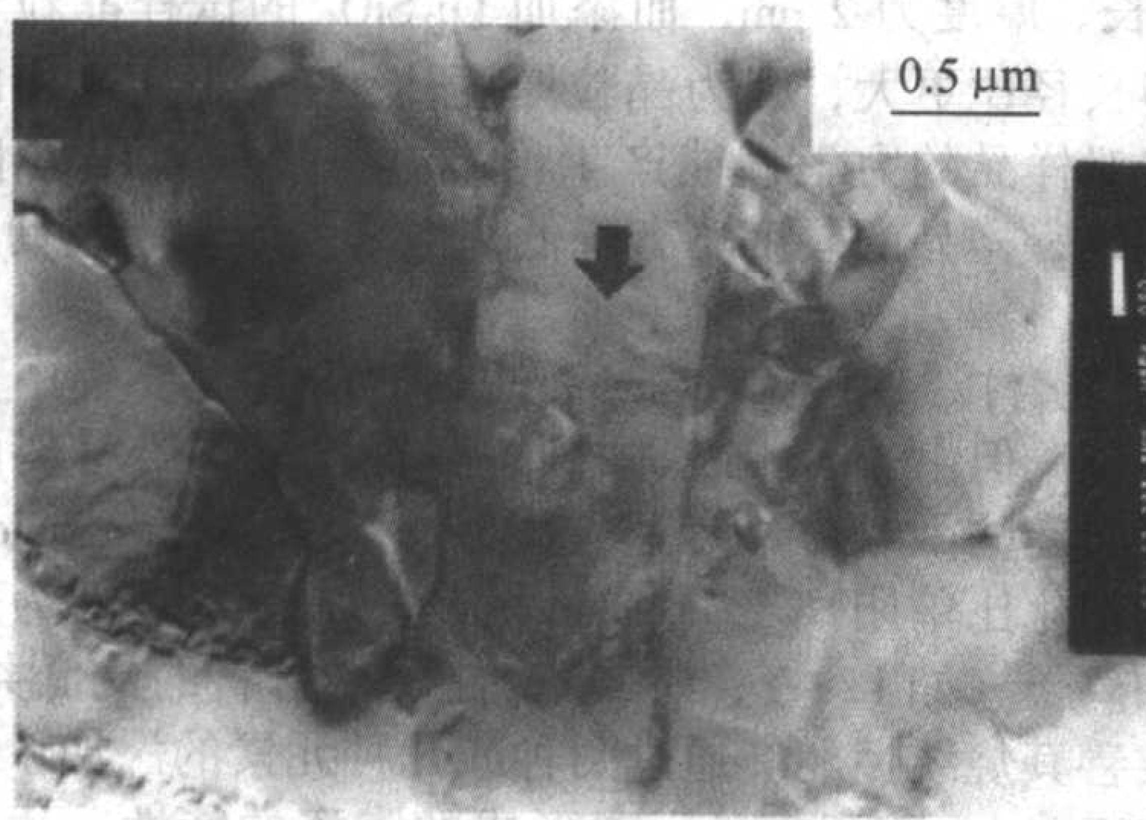


图 2.4-88　Ca-α-sialon 长颗粒的 SEM 照片中平直光滑的侧面形貌



(a) 总体形貌

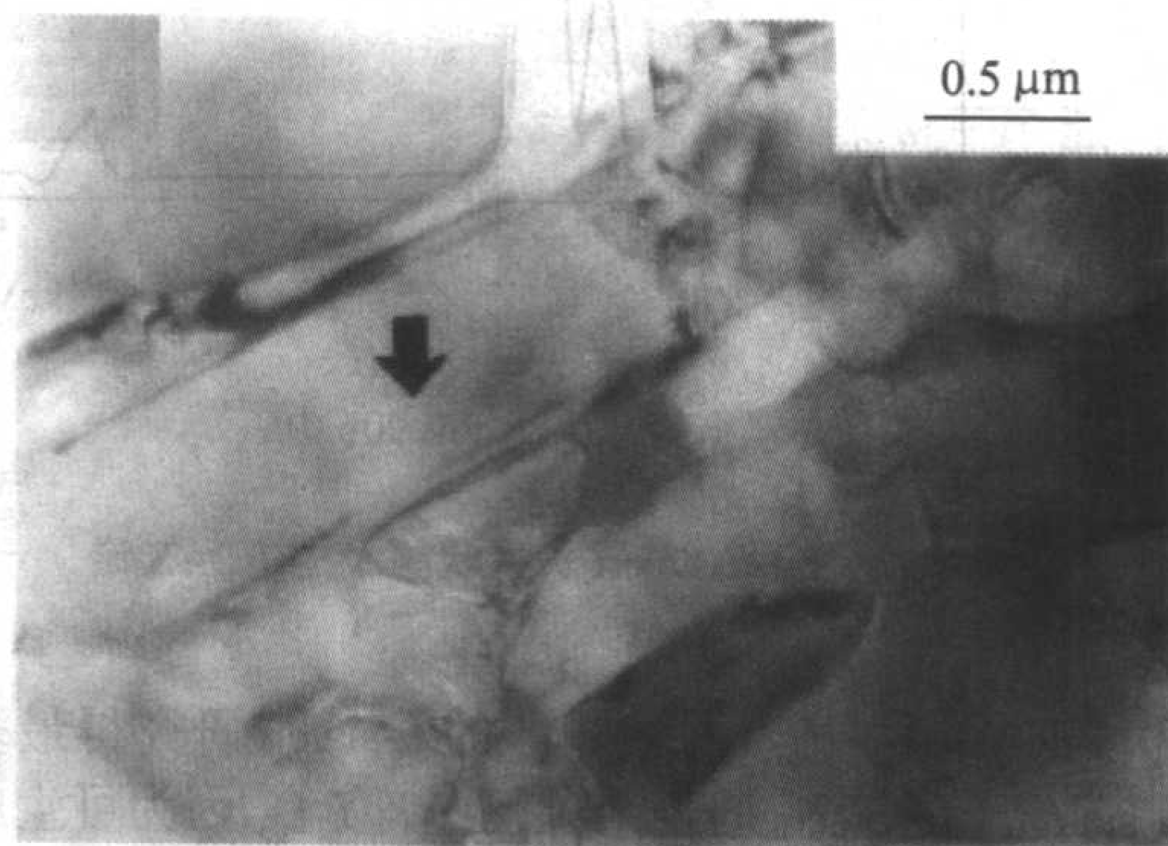


(b) 部分区域中长柱状晶粒

图 2.4-89　1 750℃热压 Ca-α-sialon 样品（$x=0.6$）的 TEM 照片



(a) 总体形貌



(b) 部分区域中长柱状晶粒

图 2.4-90　1 750℃热压 Ca-α-sialon 样品（$x=1.4$）的 TEM 照片

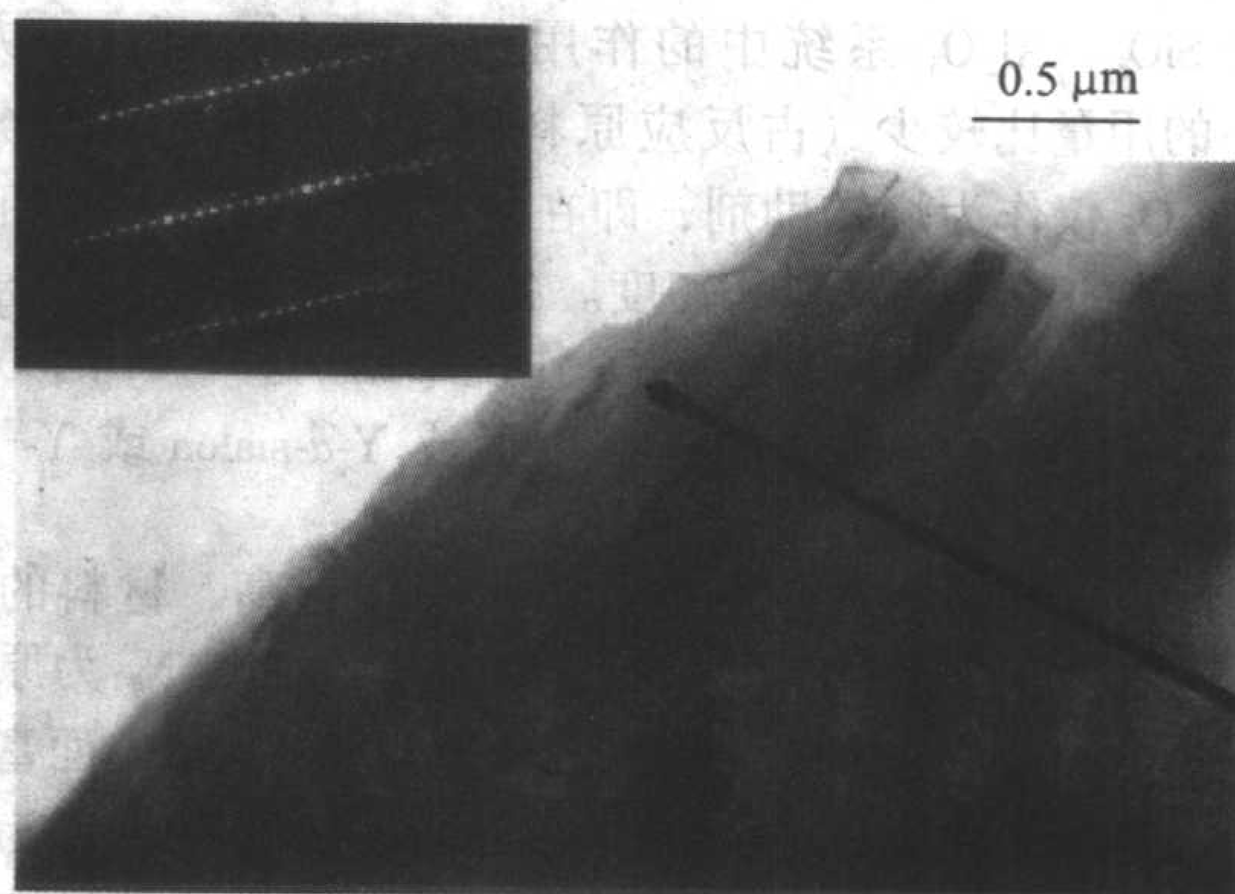
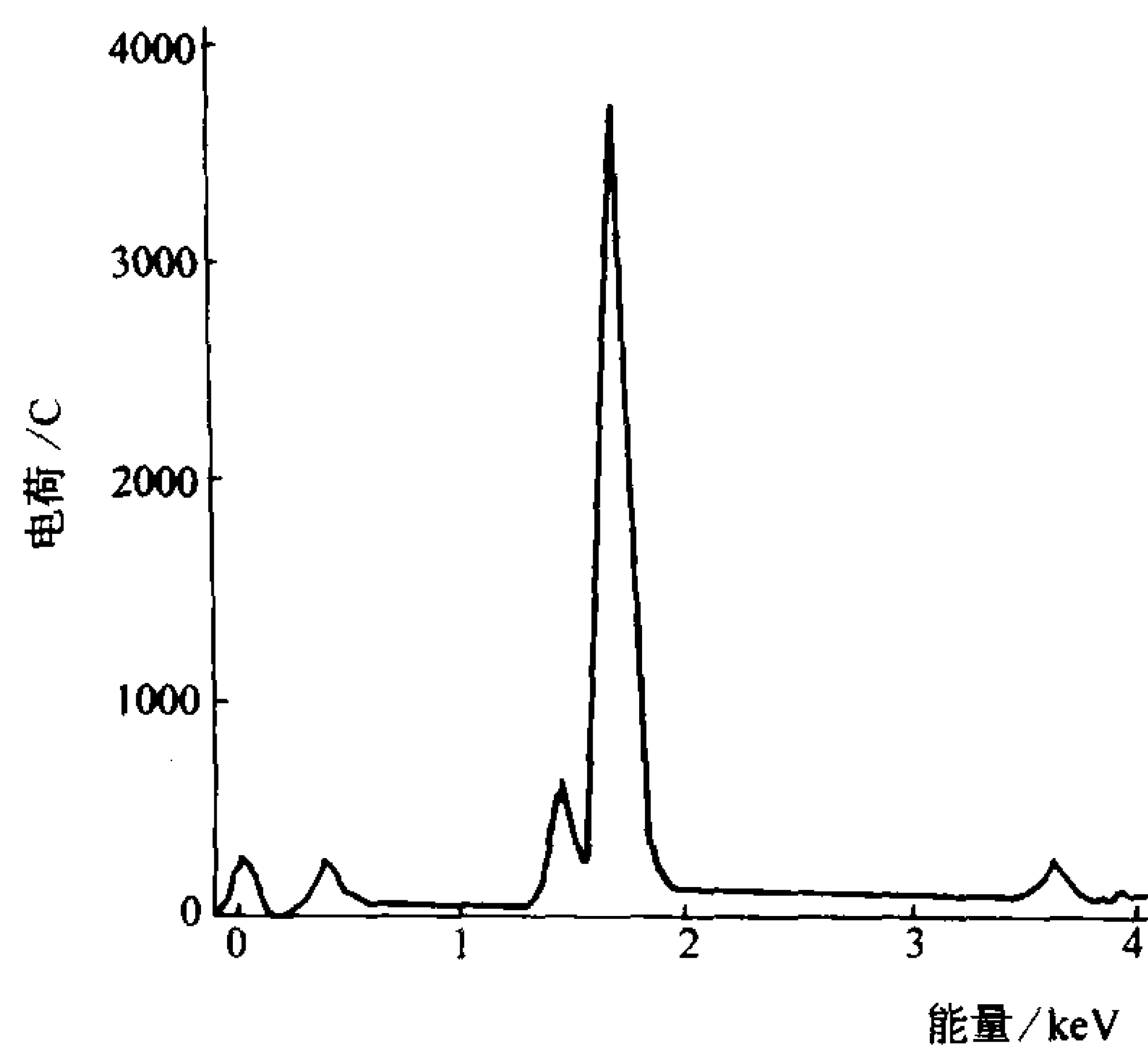
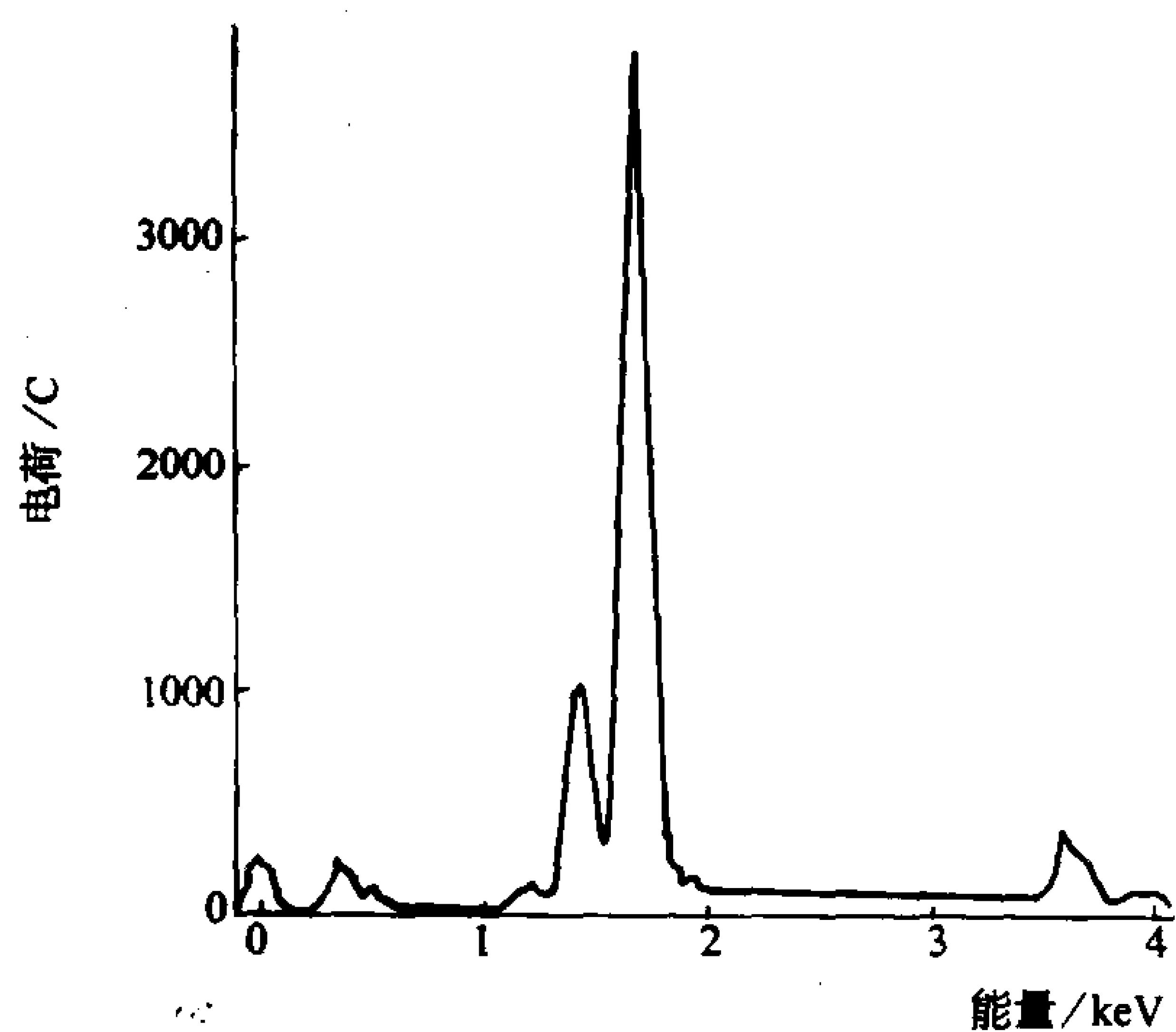


图 2.4-91　热压 Ca-α-sialon 样品（$x=1.4$）中 21R 的 TEM 照片（左上角为沿着 21R［100］方向的电子衍射图像）



(a) 图2.4-89b中



(b) 图2.4-90b中

图2.4-92 Ca-α-sialon长柱状晶粒的EDAX谱

③ Y-Si-Al-O-N五元系 单一的α-sialon研究得最多的应属Y-α-sialon。在Si_3N_4的烧结过程中，Y_2O_3因为可生成钇铝石榴石（YAG）晶界相，而YAG相能大大改善高温蠕变性能，从而可提高材料的高温断裂强度，因此Y_2O_3已被公认为是一种理想的烧结助剂而被普遍采用。Y_2O_3在Si_3N_4、AlN、SiO_2、Al_2O_3系统中的作用包括两个方面：一方面，Y_2O_3的用量比较少（占反应原料的1%～3%，质量分数）时，Y_2O_3仅作为烧结助剂，即在烧结过程中产生液相以提高烧结体的密度并改善其韧度。各种sialon固溶体的烧结过程几乎都需要添加少量的Y_2O_3作烧结助剂。Y_2O_3的另一方面作用是进入到sialon的晶格中形成Y-α-sialon或Y-（α+β）-sialon。

Y-α-sialon的最大特点是致密化程度较高，材料的密度与原料性质、配比都有很大关系。选用超细Si_3N_4为原料可烧结出99%理论密度的Y-α-sialon；若选用Si_3N_4表面富SiO_2（O含量占3.4%，质量分数）的原料，烧结体的密度为理论值的97%，而低SiO_2（O含量为2.8%，质量分数）的原料烧结体密度可达理论值的98%。另外AlN的用量对密度的影响相当显著：在上述反应体系中，如AlN过量2%（质量分数），即使选用超细Si_3N_4为原料，烧结体的密度也只有理论值的97%，而选用普通的Si_3N_4粉体为原料，密度仅达理论值的94%。Y-α-sialon的密度还与x值有关：当$x=0.09$时，密度达理论值的99%，而$x=0.18$时为理论值的97%。无压烧结法和热压烧结法制备的Y-α-sialon在室温下力学性能的差别不是特别大：抗折强度600～900 MPa，断裂韧度K_{IC}为4～4.5 MPa·$m^{1/2}$，硬度HV_{10}为1 900～2 100 kg/mm^2。热等静压法制备的Y-α-sialon，烧结体性能也与x值有关。Ekström等的研究结果表明，当$x=0.3$时，α-sialon的硬度具有最高值1 920 kg/mm^2，x值低于或高于此值硬度均会下降；而断裂韧度却在$x=0.1$时有最高值4.2 MPa·$m^{1/2}$，随着x值的增大韧度降低。

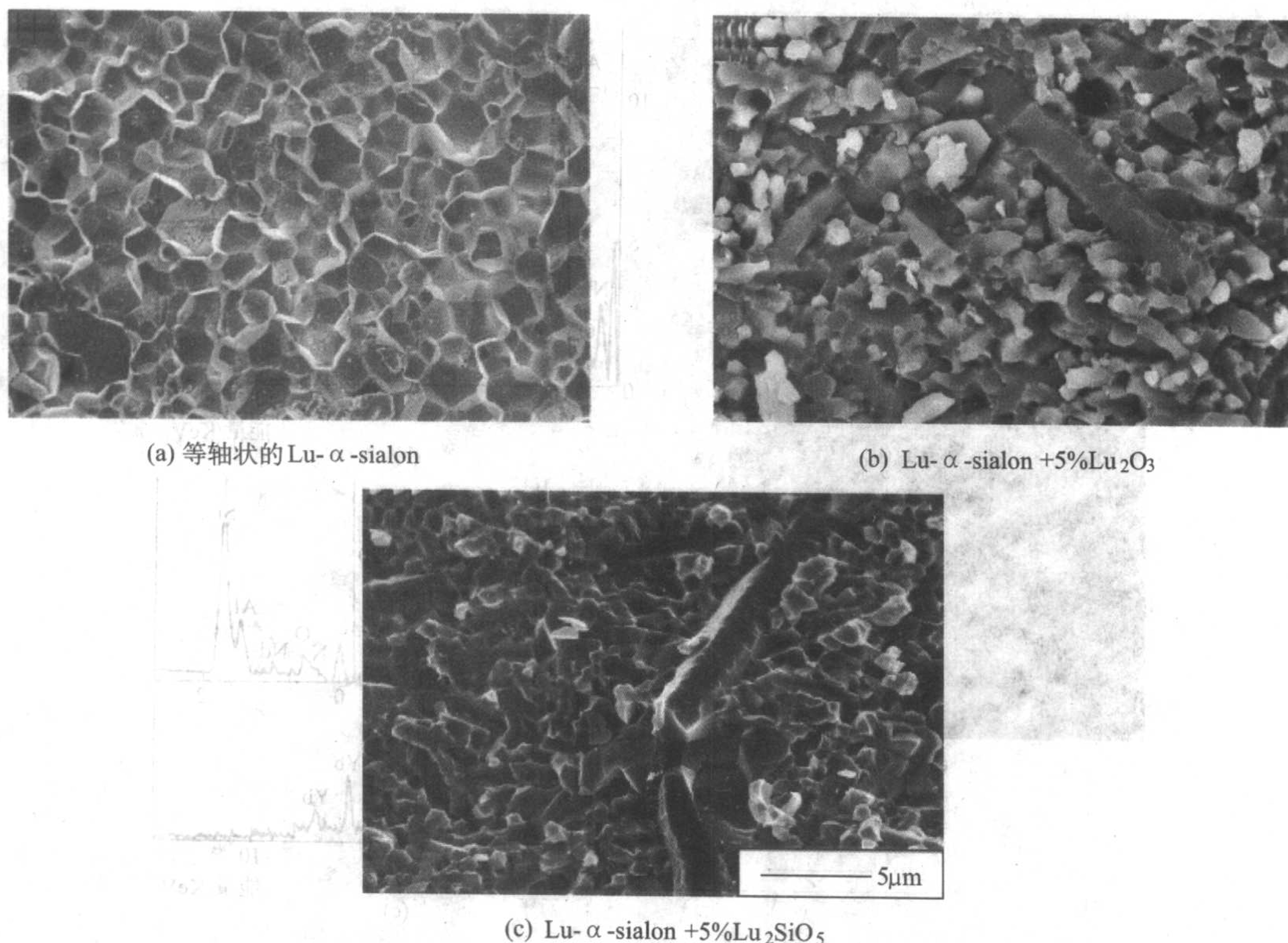
④ Re-Si-Al-Al-O-N（Re = Nd、Sm、Gd、Dy、Er和Yb等）五元系 由于含Y玻璃相出现的最低温度只有1 350℃，为了进一步提高sialon的高温强度等性能，人们尝试在烧结助剂中用其他稀土元素如La、Sc、Sm、Nd、Ce等的氧化物取代部分Y_2O_3。稀土金属元素由于它们彼此之间原子结构相似，因而具有相似的化学性质。Re-α-sialon达到完全致密化所需的热压温度随稀土元素原子量的增加而减少。而α-sialon的含量α′/（α′+β′）值随稀土元素原子序数的增加而增大，不过晶界相R-黄长石的含量却随着原子序数的增加呈相反趋势。

在稀土氧化物中，Sm_2O_3、Dy_2O_3和Nd_2O_3经常被用作烧结添加剂和α-sialon的生成剂，生成的陶瓷材料中晶界玻璃相中的氮含量增高也有利于提高晶界相的耐火度，从而改进其力学性能，尤其是高温性能。

稀土Re（Re = Nd、Sm、Gd、Dy、Er和Yd）元素氧化物Re_2O_3也可以像Y_2O_3一样进入到sialon的晶格中，它既可以单独使用也可以与Y_2O_3共同作为烧结助剂来改善sialon材料的烧结性能。Re_2O_3取代Y_2O_3作为烧结助剂经常压烧结后其力学性能会受到影响：Sm-sialon玻璃能容纳的氮含量比Y-sialon要高得多，Sm_2O_3作添加剂时材料的韧度比较高，K_{IC}可达5.1 MPa·$m^{1/2}$，而Yb_2O_3作添加剂时硬度会比以Y_2O_3为添加剂的材料高20%左右。Sm_2O_3、Dy_2O_3、Yb_2O_3添加剂的烧结体在室温下其他性质与Y_2O_3添加剂材料的差异较小。

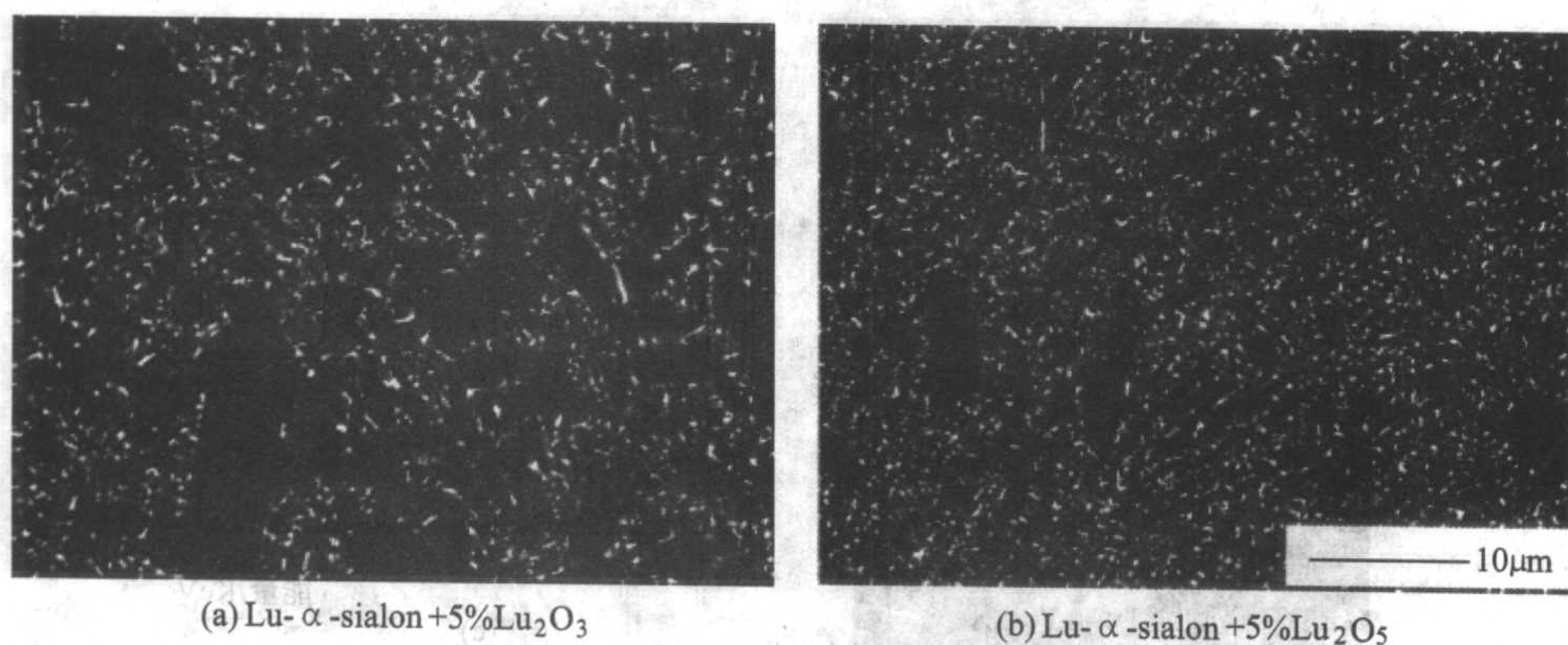
Lu-α-sialon试样的断口形貌如图2.4-93所示，Lu-α-sialon为等轴状晶粒结构，晶粒尺寸为1～2 μm，而当在其他两个样品中引入Lu_2O_3和Lu_2SiO_5后，它们产生的液相能促进晶粒的生长，从而得到长柱状晶粒。图2.4-94为两个长柱状颗粒样品的抛光表面的显微结构照片，图中可清晰地看到衬底不同的晶界相。同时，对比不同组成样品的显微结构，发现添加Lu_2O_3的样品易形成较粗糙的显微结构，晶粒尺寸为10 μm长、厚度为2 μm，而添加Lu_2SiO_5的试样晶粒长度相当，但长径比更大，因为晶粒厚度比1 μm小。这样的显微结构将对样品的力学性能产生影响（见表2.4-21）。随着液相的加入，样品的硬度略有降低，但是强度和断裂韧度则提高较多。

⑤ 复合掺杂系统 α-sialon的早期研究主要集中于单阳离子系统，但由于α-sialon材料的高含氮量，给材料的致密化带来一定的困难。最近研究发现多元阳离子α-sialon的形成和致密化比单阳离子α-sialon更易完成，这是因为采用复合添加离子（如Li+Y、Ca+Y）能降低材料的最低共熔点，从而改善其烧结性能。通过两种或几种元素的添加，还可利用存在于sialon陶瓷中各元素形成的陶瓷的特性，达到最佳的掺杂效果。另外，对于一些在热处理温度下极不稳定的sialon陶瓷，因为其在高温下使用极为不利，从而限制了它的应用，可尝试通过复合掺杂，使相组成趋向稳定。



(a) 等轴状的Lu-α-sialon　(b) Lu-α-sialon +5%Lu_2O_3　(c) Lu-α-sialon +5%Lu_2SiO_5

图 2.4-93　Lu-α-sialon 陶瓷样品断口形貌



(a) Lu-α-sialon +5%Lu_2O_3　(b) Lu-α-sialon +5%Lu_2O_5

图 2.4-94　Lu-α-sialon 陶瓷抛光样品的形貌

表 2.4-21　Lu-α-sialon 等轴状和长柱状样品的力学性能

样品	硬度 /GPa	抗弯强度 /MPa	断裂韧度 /MPa·m$^{1/2}$
Lu-α-sialon	19.27±0.76	391±74	2.6±0.11
Lu+5%Lu_2O_3	18.88±0.63	442±59	4.4±0.11
Lu+5%Lu_2SiO_5	18.92±0.64	586±40	4.4±0.18

Ekström 等的研究表明，（Y_2O_3 + La_2O_3）及（Y_2O_3 + Nd_2O_3）复合添加的 sialon 材料具有相当好的烧结性能以及与 Y-α-sialon 材料相近的力学性能，而 Olsson、Hwang 等的研究则表明，单独添加时不能固溶进入 α-sialon 晶格的大稀土离子（如 La^{3+}、Ce^{4+}、Sr^{2+}），在分别和 Y_2O_3、CaO 等一起添加的情况下，能一定程度上固溶进 α′结构。在多元阳离子系统中，在形成大量等轴晶粒 α-sialon 的同时，还会形成一些纤维柱状的 α-sialon。这是由于 α-sialon 优先取向于和热压方向垂直的 *c* 轴，含有二元阳离子（Li + Y）的 α-sialon 就呈现为纤维柱状晶粒。复合掺杂的（Ca + Nd）-α-sialon 表现出与单一掺杂 Ca 或 Nd-α-sialon 系统不同的相形成规律。与 Nd-α-sialon 相比，用 Ca^{2+} 部分置换 Nd^{2+} 所得复合掺杂系统的烧结性能得到改善，并且抑制了黄长石的形成。Ca^{2+} 和 Nd^{3+} 在晶界相和 α-sialon 中的固溶情况表现出一定的选择性，即 Ca^{2+} 主要进入 α-sialon 晶格，而 Nd^{3+} 主要构成晶界相。基于以上规律，有可能通过调节原始组成中 CaO 与 Nd_2O_3 的配料比，实现一定程度上的裁剪材料性能的目的。王佩玲等发现 Ca^{2+} 比 Mg^{2+} 更容易进入 α-sialon 的孔隙中，获得的（Ca, La）-α-sialon 材料的硬度和断裂韧度分别为 18.5 GPa 和 5.5 MPa·m$^{1/2}$。王佩玲等在 1 550～1 750℃热压 2 h 下分别制得（Nd + Yb）-α′和（Nd + Y）-α′复合材料，它们的 TEM 照片分别如图 2.4-95 和图 2.4-96 所示。在1 750℃ 下得到的样品主要由 α′相组成（约 95%），两者的 TEM 照片显示的形貌很相像，显微结构都是由大多数等轴状和接近等轴状的 α′晶粒（0.2～1.0 μm）组成的，这些晶粒通过细小的玻璃相薄膜和三角晶界上的玻璃相（10～200 nm）相连。对这些晶粒和晶界玻璃相进行 EDS 分析，结果显示，在这些 α′晶粒内 Yb（Y）的含量要高于相应的 Nd 含量，Yb/Nd 和 Y/Nd 的比例大致在 2～2.5 之间，Yb∶Nd 比例从 α-sialon 晶粒的约 2 变

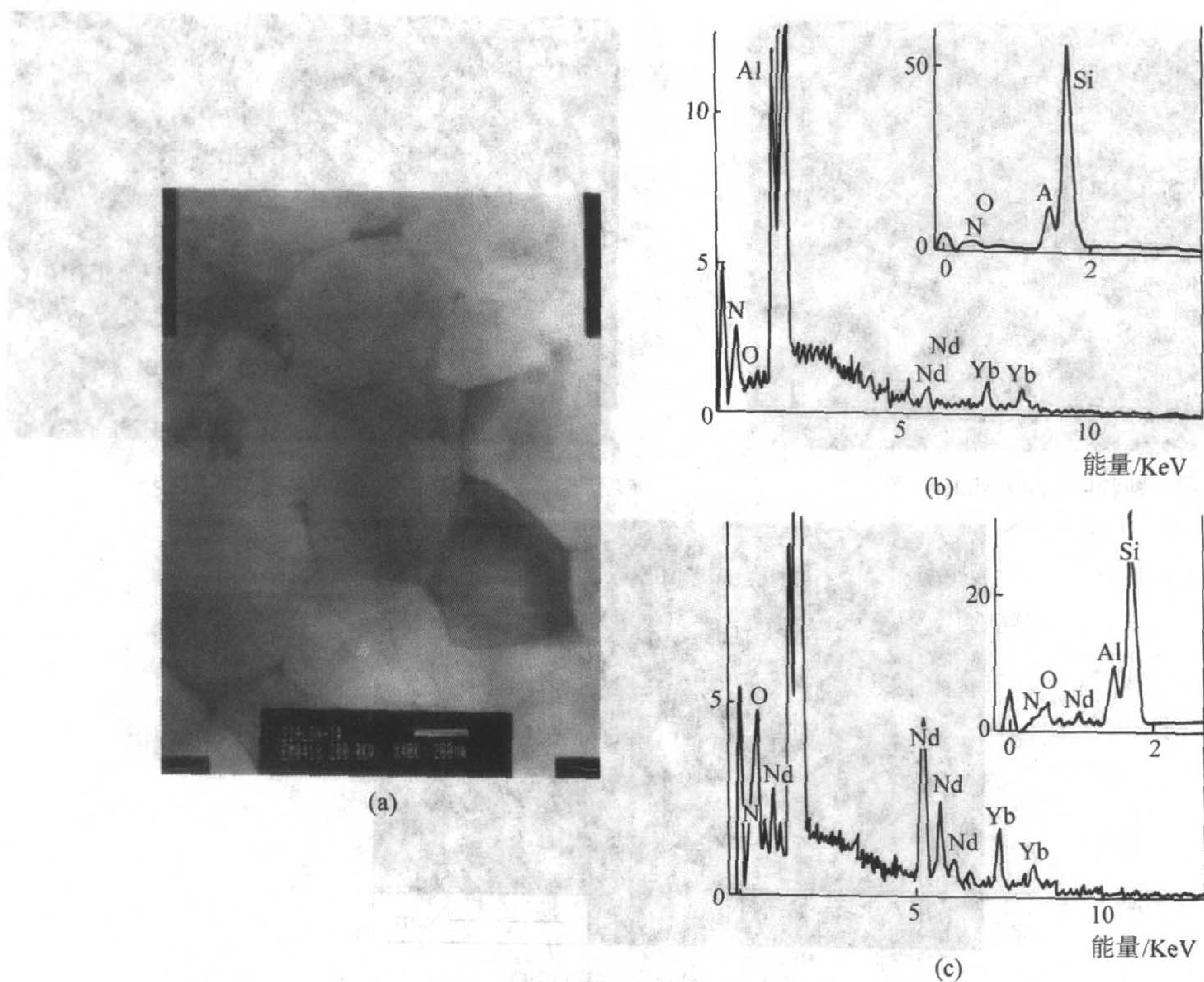


图 2.4-95 (a)(Nd+Yb)-α-sialon 的 TEM 明场像；(b)(Nd+Yb)-α-sialon 中等轴状 α-sialon 晶粒典型的 EDS 分析结果；(c) 晶界相的典型 EDS 分析结果

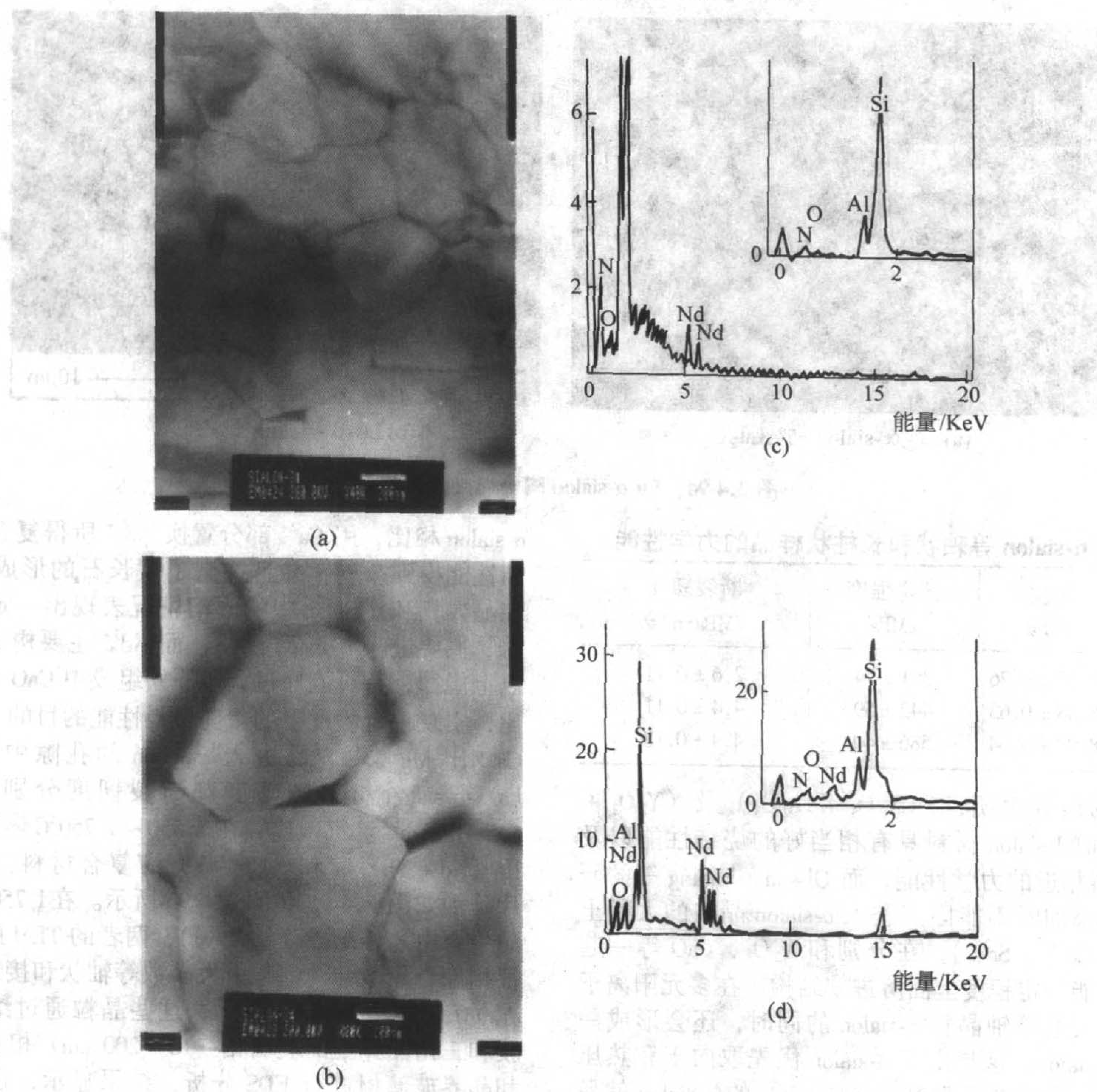


图 2.4-96 (a)(b)(Nd+Y)-α-sialon 的两种 TEM 明场像；(c)(Nd+Y)-α-sialon 中等轴状 α-sialon 晶粒典型的 EDS 分析结果；(d) 晶界相的典型 EDS 分析结果

化到晶界相的约0.6，Y∶Nd比例从α-sialon晶粒的约2.5变化到晶界相的约0.3，这反映了小离子半径的稀土离子容易进入α′结构。另一方面，对晶粒内部的EDS分析显示，在晶界上比在α′晶粒内存在着更多量的稀土离子，与α′晶粒的情况不同，晶界上Nd的含量要高于Yb（Y）的含量，这表明复合离子掺杂的α′，较小的稀土离子Yb^{3+}（Y^{3+}）比较大的稀土离子Nd^{3+}更容易进入到α′结构中。另外，样品中α′相含量要高于相同原始组分、对应的单稀土掺杂的Nd-α′、Y-α′、Yb-α′相的含量，反映出复合掺杂对α′的形成有促进作用。轻稀土和重稀土混合有利于降低体系的共晶温度，从而促进晶粒间M′相在反应过程中溶解进入液相，这样就有利于α′的形成。

王佩玲等通过TEM分析，在样品中观察到长柱状的α′颗粒，长度超过1 μm，长径比超过3，（Nd+Yb）-α′和（Nd+Y）-α′样品分别如图2.4-97和图2.4-98所示。从图中看到晶粒有很强的择优取向。对晶粒进一步的EDS分析确定它们是α′相，元素分布类似于等轴状形貌的元素分布（见图2.4-95和图2.4-96）。通过TEM也能观察到很少量的β′晶粒，因为在这些晶粒内通过检测没有发现稀土元素离子的存在。择优取向的组成（$x=0.36$）已经很接近固溶体的最低固溶极限（$x=0.33$）了。

对于（Ca+Mg）复合掺杂α-sialon，两种阳离子在不同相中具有不同的固溶度，即Ca^{2+}主要进入α-sialon，而Mg^{2+}则形成含Mg的AlN多型体，从而为净化晶界提供了一条有效的途径。

I-Wei Chen等在研究α′的反应和致密化过程中提出酸碱机制。他研究认为，不同稀土氧化物液相对Si_3N_4和AlN颗粒的润湿性不同。即含重稀土（Y）的氧化物液相与AlN颗粒有较好的润湿性，AlN先于Si_3N_4溶解，而含轻稀土的氧化物液相与Si_3N_4颗粒的润湿性好，Si_3N_4先于AlN溶解。Ca、Li和Mg系统也是Si_3N_4优先AlN溶解。α-sialon的形成是通过溶解－析出过程实现的。当温度升高到一定值时，原料中的稀土氧化物与Si_3N_4表面的SiO_2以及AlN表面的Al_2O_3形成低熔点的氧化物液相，这些氧化物液相随后又与氮化物形成M-Si-Al-O-N液相，当M-Si-Al-O-N液相达到一定饱和度时，便逐渐在α-Si_3N_4颗粒表面析出α-sialon以及形成相应的中间相。根据酸碱理论，含轻稀土（La，Sm）的液相碱性强，因此优先与酸性较强的Si_3N_4发生润湿反应，有利于α-sialon在α-Si_3N_4上成核，得到高的成核率和晶核密度，而重稀土（Y）的液相碱性较弱，优先与酸性较弱的AlN润湿，不利于α-sialon的成核，得到较低的成核率和晶核密度。在随后的生长过程中，低成核密度有利于α-sialon的发育，形成的α-sialon的晶粒形貌相对粗大，而高成核密度的α-sialon的晶粒形貌则相对细小。

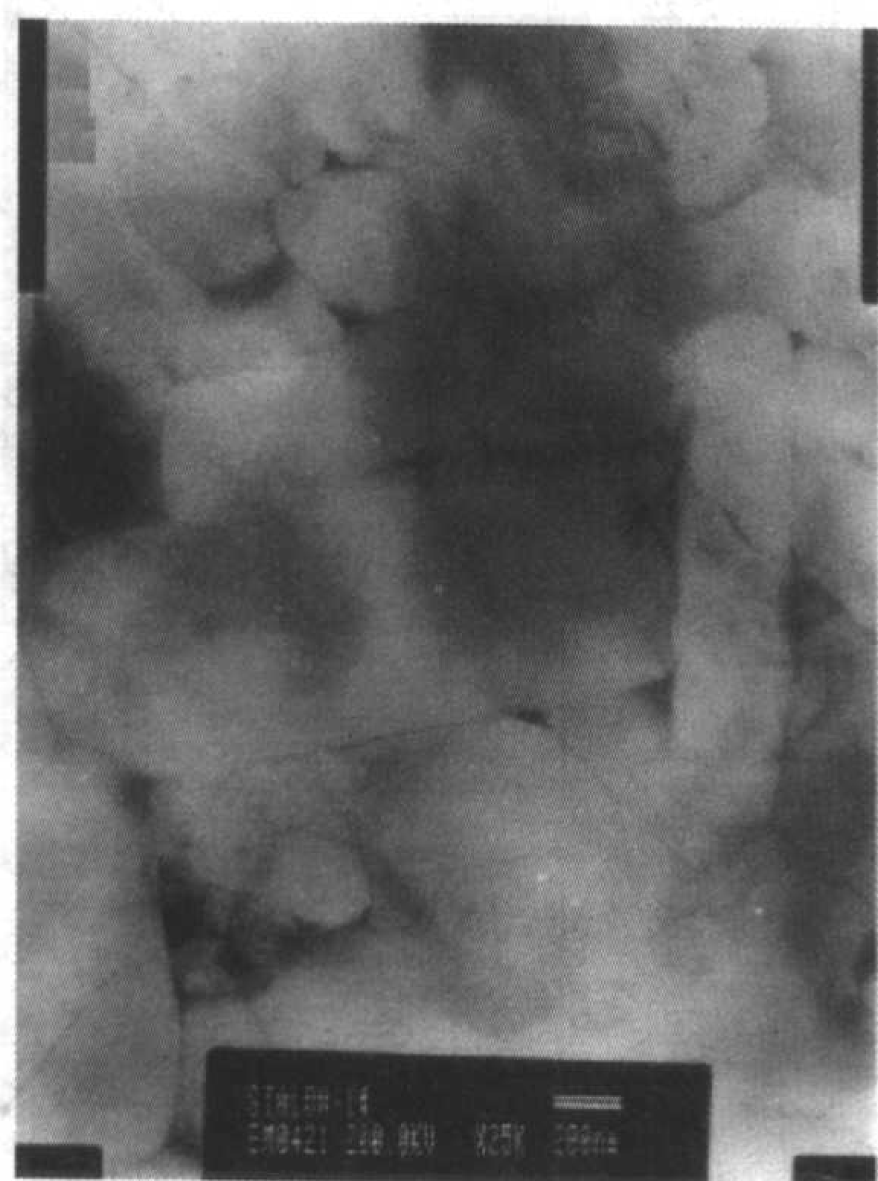
4.2 复相赛隆陶瓷及其性质

以β-sialon为代表的单相sialon陶瓷的研究已经长达三十年之久，它们具有优异的力学、热学性能和化学稳定性，各有特色，但单相sialon陶瓷的性能往往满足不了高新技术发展实际应用的需要。近年来，随着对sialon陶瓷材料研究的不断深入，为了进一步提高材料的性能，改善陶瓷的脆性，人们又提出了复相sialon的概念，复相sialon是以sialon为基体的多相复合材料。根据陶瓷系统相平衡和结晶化学等理论或外加第二相，通过科学剪裁和合理配置，利用不同组成相在结构和性能上的差异进行优势互补与叠加，从而获得综合性能优良的复相sialon陶瓷。复相sialon大致可分为两类：利用Si-Al-O-N系相平衡制备的复相sialon和通过外加的晶须（纤维）、相变、颗粒弥散、自补强复相陶瓷、梯度复相陶瓷来增强增韧的复相sialon。复相化也为陶瓷材料原始组分的选择提供了更大的灵活性，并由此改善了sialon材料的烧结性能。下面举几个sialon复相陶瓷的例子加以说明。

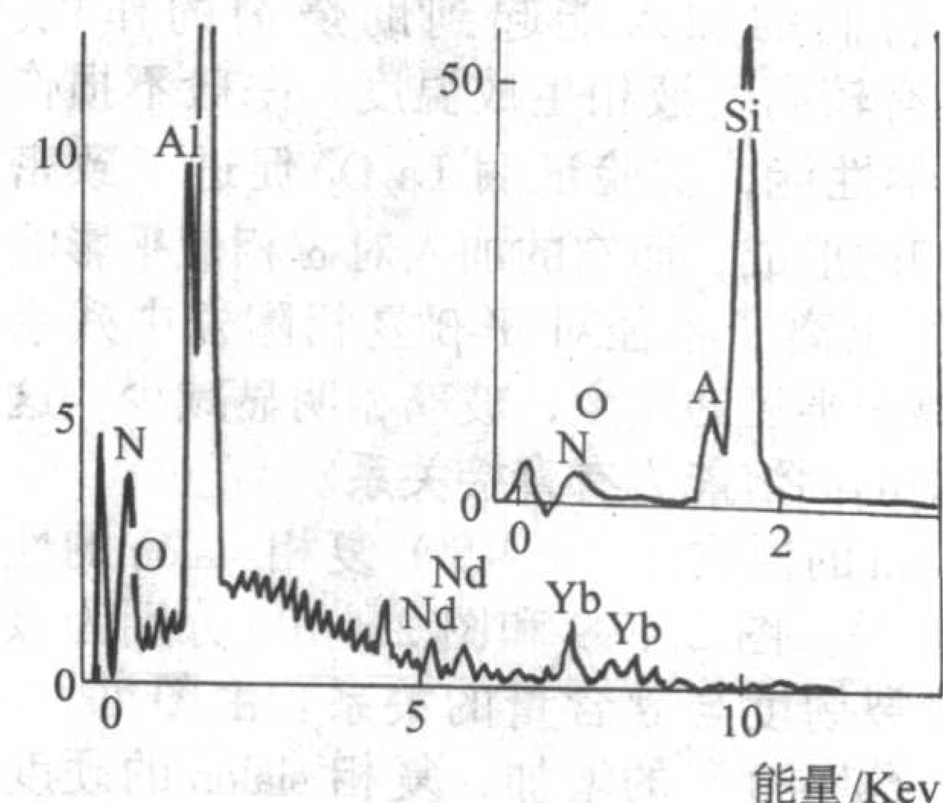
（1）基于Si-Al-O-N系相平衡的复相sialon陶瓷

由有关相图可知，α′与β′、β′与O′、α′与AlN多型体、β′与AlN多型体等都存在共存区域，这为复相陶瓷的制备提供了热力学上的可能性。根据有关相图，进行材料组成设计及控制合理工艺条件即可能制得所需的复相陶瓷材料，这类复相陶瓷主要有（α+β）-sialon、（β+AlN多型体）-sialon、（O+β）-sialon等。

1）（α+β）-sialon　α′具有很高的硬度，但强度、韧度较差，而β′恰好可以在强度和韧度上加以补强，两者的结合可以得到高强度、高硬度的复相sialon陶瓷。复相sialon中研究得最多的是（α+β）-sialon。M-Si-Al-O-N（M=Y、Dy、Er、Yb、Nd、Sm、Ca等）相图中，存在着α′-β′两相共存区。此类复相sialon的力学性能一方面与填充金属的种类有关，同时还与α′相的相对含量有关。Boskouic研究表明，1 600～1 800℃范围内，复相陶瓷中α′/β′比例几乎是由Y含量决定的。王浩等研究了稀土复相sialon中相组成的规律，发现稀



(a)

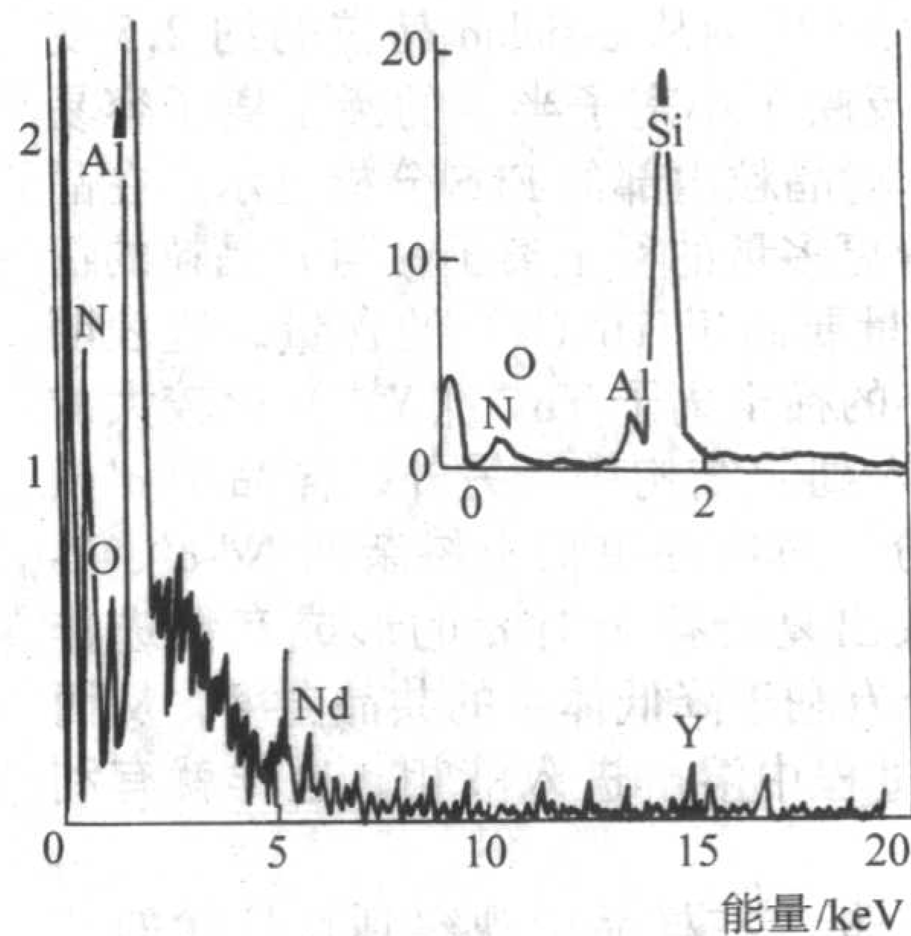


(b)

图2.4-97　（a）（Nd+Yb）-α-sialon的长柱状α-sialon晶粒TEM明场像；（b）（Nd+Yb）-α-sialon中长柱状α-sialon晶粒典型的EDS分析结果



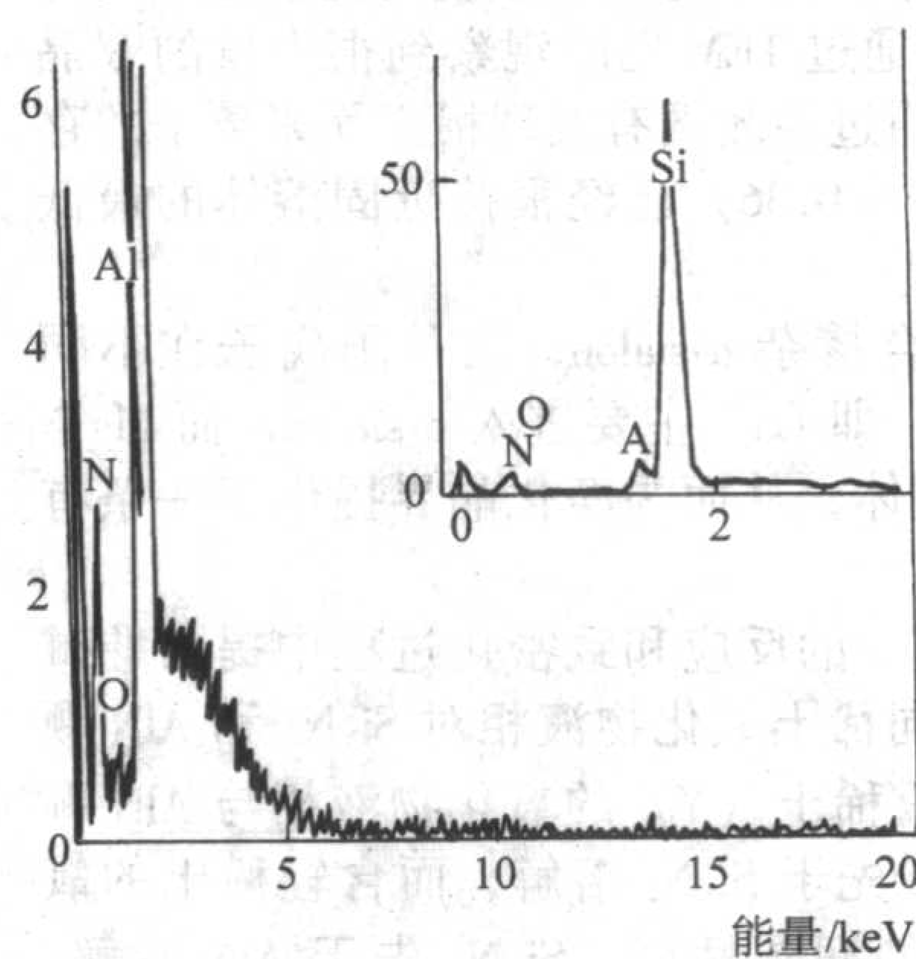
(a)



(b)



(c)



(d)

图 2.4-98 (a)(Nd+Y)-α-sialon 的长柱状 α-sialon 晶粒 TEM 明场像;(b)(Nd+Y)-α-sialon 中长柱状 α-sialon 晶粒典型的 EDS 分析结果;(c)(Nd+Y)-α-sialon 组成中针状 β-sialon 晶粒的明场像;(d)β′晶粒的 EDS 分析结果

土离子种类对材料中 α′相含量有着较大影响，由于较小离子半径的稀土离子更容易进入 α′相间隙位置，因此随着稀土离子半径的减小，α′相含量增加。原子序数大于 60 的稀土元素可以进入 α′相中的间隙位置，起到稳定 α′的作用，而轻稀土元素氧化物 La_2O_3、Ce_2O_3 和 Pr_6O_{11} 等不能进入 α′相中，但它们的加入可以起到两个作用，一方面促使诸如 Sm、Dy 等能进入 α′相中的氧化物更多地进入 α′相结构，另一方面由于 α′相含氮量高，烧结 α′-β′复相时，尤其对一些低 m 和 n 值的组成，致密化困难，它们的加入能起到助烧剂的作用。La_2O_3 较为常用，它具有较高的液相生成温度，一般不损伤 1 300℃以下的高温力学性能，实验证明 La_2O_3 促进了致密化，但略为推迟了 α′相的形成，而它的加入对 α′相似乎影响不大。研究还发现，稀土离子半径对 α′-β′复相陶瓷中残余晶界相也有影响，随离子半径的减少，玻璃相明显减少，这与稀土离子在主晶相中的固溶能力有直接关系。

① Y-(α+β)-sialon 的性质 (α′+β′)复相 sialon 的性质与 α′相的相对含量有关。图 2.4-99 和图 2.4-100 分别为该复相 sialon 的硬度和断裂韧度与 α′含量的关系。由图可见，随着 α′相相对含量 α′/(α′+β′)的增加，复相 sialon 的硬度增大，但韧度降低了。这是由于 β′型晶胞的 a 轴(0.761 nm)与 c 轴(0.291 nm)相差较大，α′型 a 轴(0.776 nm)与 c 轴(0.562 nm)相差较小，而 a 与 c 之比越大，对材料的强度贡献越大，因此 β′相因其长柱状晶型而具有较高的强度和韧度。材料中 α′相含量存在最佳值，Sheu 热压烧结了不同 α′相含量的复相陶瓷，发现 30%～40% α′相含量材料的力学性能最佳，抗弯强度 25℃为 1 100 MPa，1 400℃为 800 MPa，断裂韧度为 6 MPa·m$^{1/2}$。

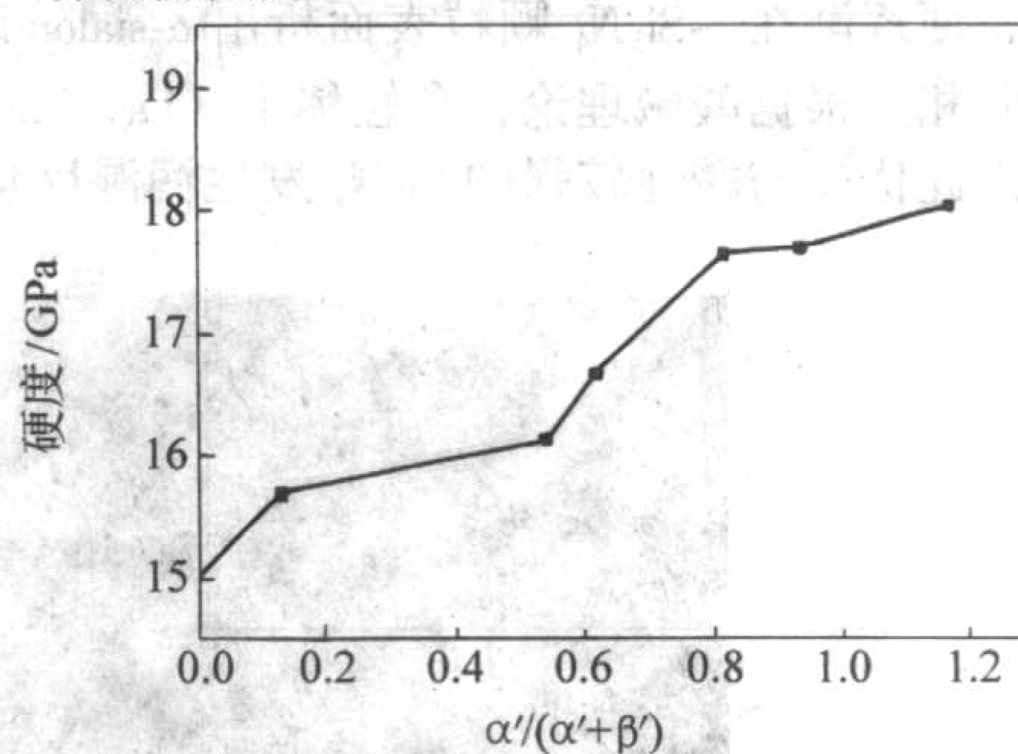


图 2.4-99 (α+β)-sialon 材料的硬度与 α′/(α′+β′)比例的关系

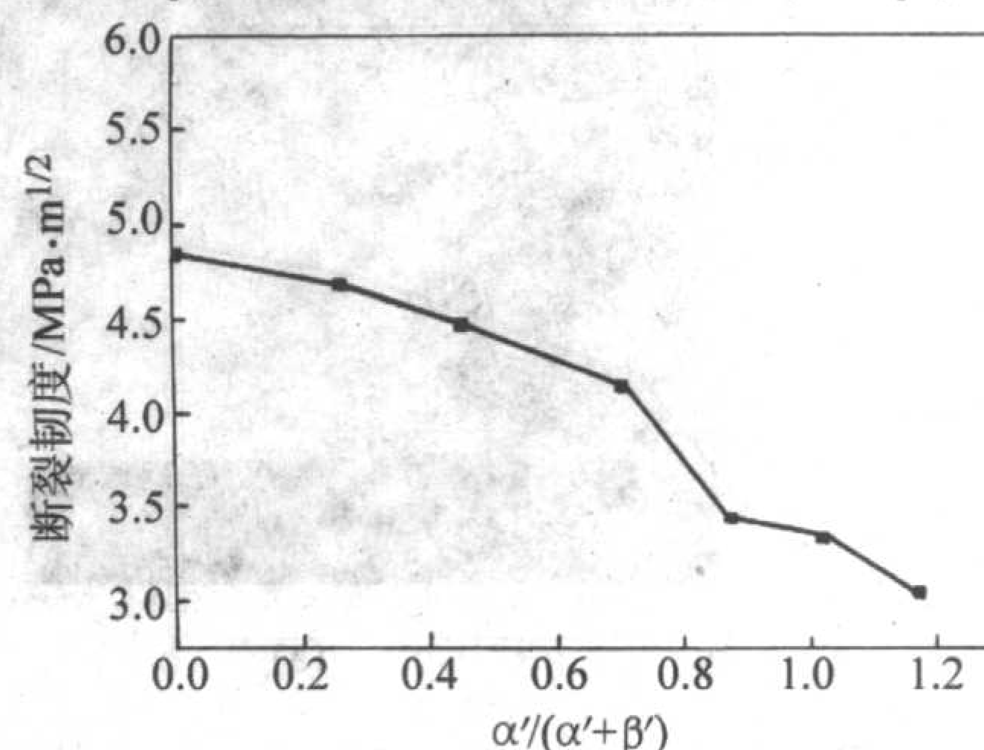


图 2.4-100 (α+β)-sialon 材料的断裂韧度与 α′/(α′+β′)比例的关系

K. Breder 等在 1 750℃、100 MPa 的氮气氛下热压烧结制备出 α′/（α′+β′）为 0.25 的复相 sialon，它的四点抗弯强度为 460 MPa。Y. Ukyo 等利用常压烧结制备的复相 sialon 的室温强度为 1.3 GPa，1 400℃时为 1.0 GPa。王浩等采用两阶段 GPS 快速烧结制备的复相材料达到 99%理论密度，抗弯强度为 925 MPa，断裂韧度达 7.2 $MPa\cdot m^{1/2}$，HV 硬度值为 188.4 MPa。相对不同工艺而言，气压烧结由于生长充分，长柱状晶与等轴状晶紧密交织在一起，具有良好的显微结构，因此具有较高的韧度，而热压烧结晶粒细小而均匀，因而具有较高的强度和硬度。邬凤英等经1 800～1 950℃、1.5 MPaN_2 压力下烧结 2 h 后的 Y-α/β-sialon 陶瓷材料的密度为 3.25 g/cm^3，常温抗弯强度为 760 MPa，断裂韧度（K_{IC}）为 7.5 $MPa\cdot m^{1/2}$。Y-α/β-sialon 样品中，长棒晶形式的 β-sialon 晶粒和等轴状 α-sialon 晶粒相互交接在一起。抗弯强度测试后 α/β-sialon 样品的断口照片如图 2.4-101 所示，从图中可见，复合材料有穿晶和沿晶两种断裂方式，图中也能观察到长柱状晶粒从基体拔出的现象，这些长柱状晶粒可能阻止裂纹的扩展和改变微裂纹的偏转，从而能提高材料的断裂韧度。很显然，含有一定细晶粒长柱状的显微结构将是力学性能提高的主要原因。图 2.4-102 显示了复合材料在两个晶粒之间晶界相的高分辨率照片，从图中看出，在晶界之间存在很少量的玻璃相，晶界的最小宽度约为 1.0 nm。材料具有优异的力学性能，其抗弯强度为 750 MPa，断裂韧度（K_{IC}）为 7.2 $MPa\cdot m^{1/2}$，材料具有良好的抗疲劳性能。Jiang 等开发了一种

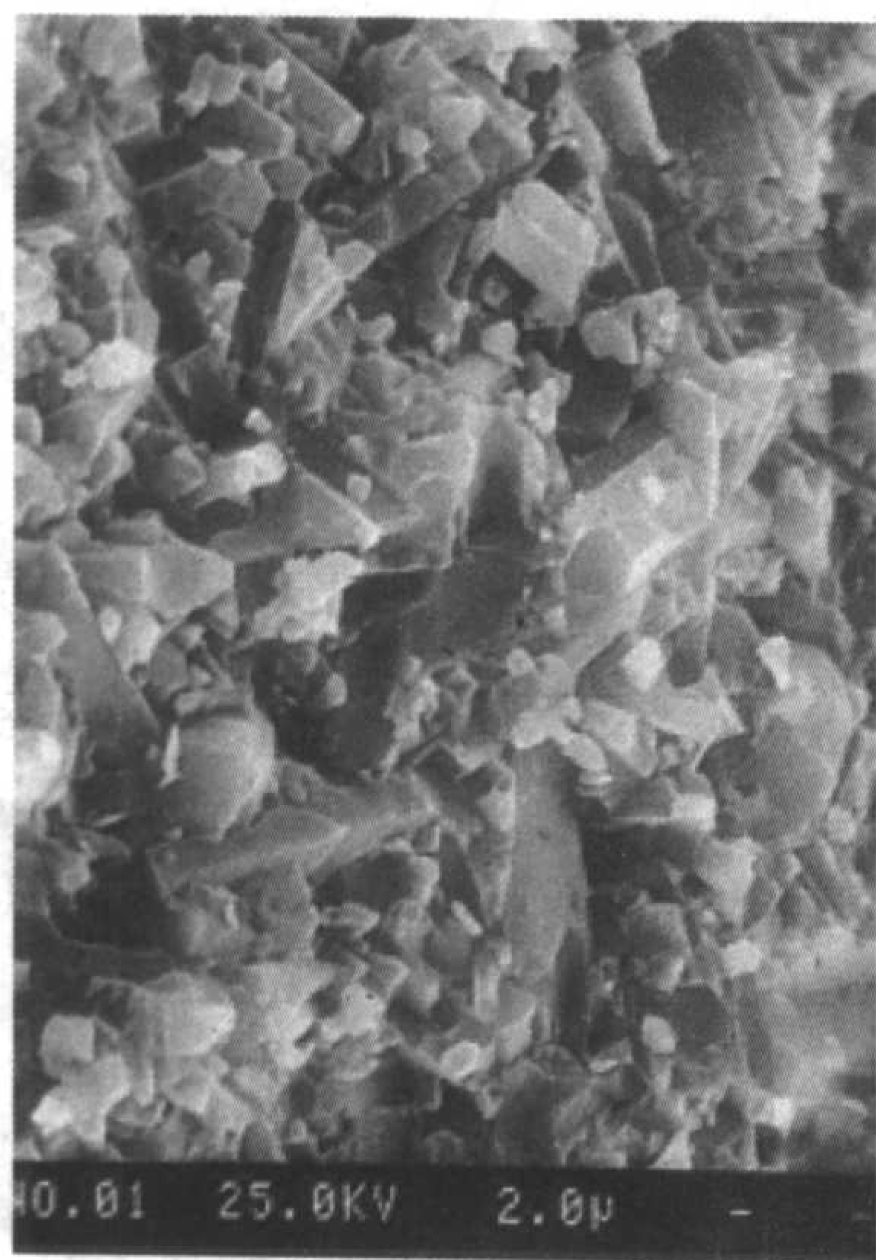


图 2.4-101 气压烧结（α+β）-sialon 的 SEM 照片

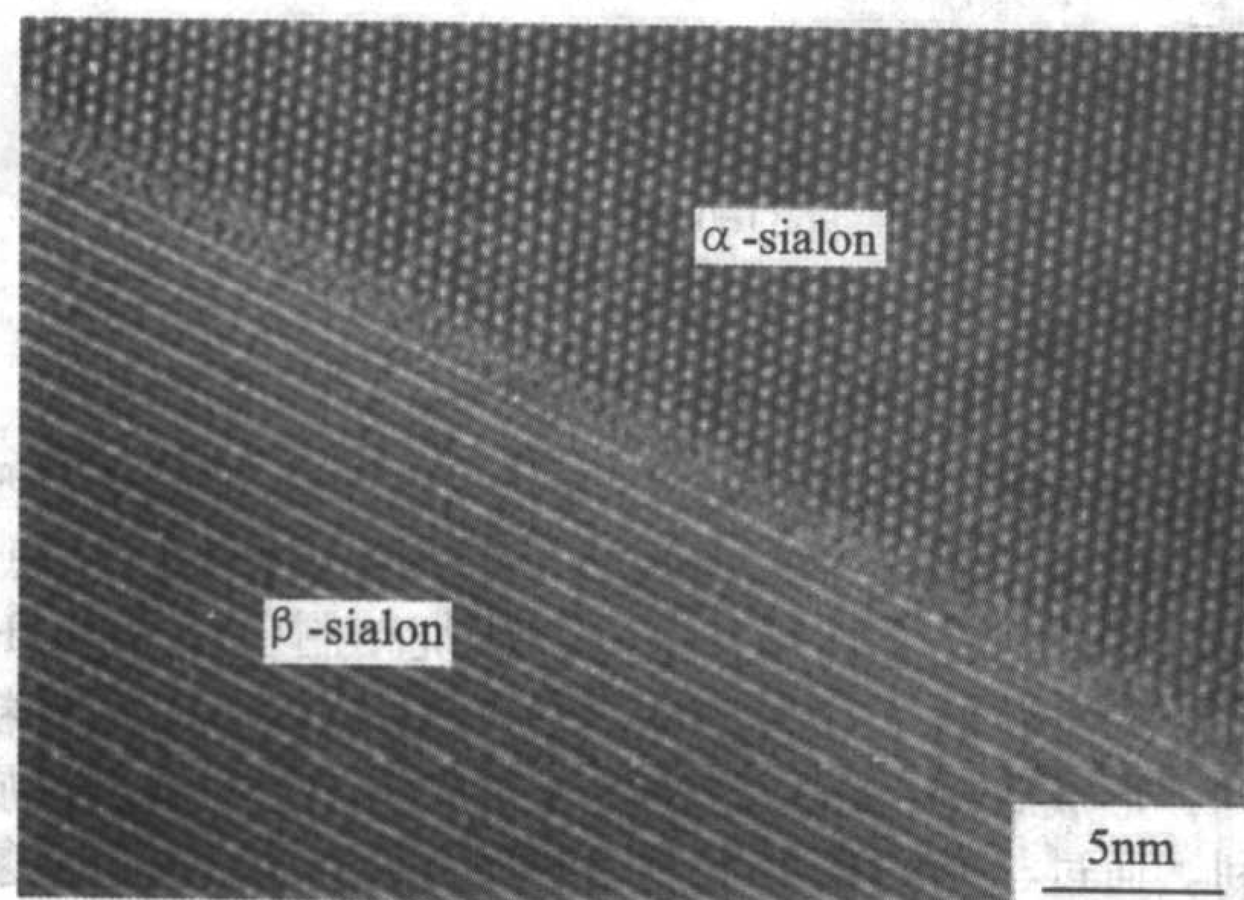


图 2.4-102 1 900℃、1.5 MPa 氮气下气压烧结 1.5 h 获得的（α+β）-sialon 的高分辨率照片

在 β-sialon 表面原位形成 α-sialon 层的技术，通过改变烧结条件可以控制 α-sialon 层的厚度。α-sialon 层的引入提高了材料的硬度、耐磨性和抗氧化性，但抗弯强度略有下降。Y-（α+β）-sialon 的抗氧化性随着 α′含量的增加而增大，这主要是由于 α′相的抗氧化能力较强的缘故。

Mark I. Jones 等在 0.1 MPa 氮气、1 800℃、40 MPa 热压烧结 1 h 制备的 α-sialon，样品的断口形貌如图 2.4-103 所示，其中图中左上角处的 Y（1.1，1.1）分别表示在 sialon 分子式 $Y_{m/3}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ 中 $m=1.1$ 和 $n=1.1$ 的值，其他以此类推。从图中可以看出样品 Y（1.1，1.1）（见图 2.4-103a）的晶粒全是等轴状、平均粒径约为0.5～1.0 μm 的单相 α-sialon，在样品 Y（1.1，0.5）（见图 2.4-103b）中则含有很少量的 β-sialon，样品 Y（0.7，0.35）（见图 2.4-103c）和 4Y（0.5，0.25）（见图 2.4-103d）则含有 α-sialon 和 β-sialon，显示了双峰结构，微米长度、亚微米直径的长柱状晶粒镶嵌在细晶粒的基底上。上述四个样品不同的显微结构导致了材料在力学性能上的差别。β-sialon 有高的硬度，因此样品 Y（1.1，1.1）的硬度最高。随着材料中 β-sialon 含量的增加，材料的硬度虽有所下降，但 α/β-sialon 复合材料则有高的强度和断裂韧度。在显微结构中，裂纹桥联和裂纹偏转可能是增韧机制。尽管材料在相组成上有所区别，但样品的弹性模量只有微小的差别，四个样品都在（320±5）GPa 之间。

② Re-（α+β）-sialon　通过其他稀土氧化物代替 Y_2O_3 作为烧结助剂也可以改变（α+β）-sialon 陶瓷的性质。用较昂贵的 Dy_2O_3、Sm_2O_3、Yb_2O_3 代替 Y_2O_3 对材料的室温性质有积极影响，但影响不大，其中 Sm_2O_3 能提高材料的韧度，Yb_2O_3 使材料的硬度明显增大。用较廉价的 La_2O_3、Nd_2O_3、Ce_2O_3 代替 Y_2O_3，在相当于 6% Y_2O_3 的水平，（α+β）-sialon 的硬度明显下降，减至 4% 水平，硬度上升，韧度下降。Nd_2O_3 作添加剂的（α+β）-sialon 的抗氧化性低于 Y_2O_3 添加剂。

Ekström 等通过对采用 Dy 或 Sm 作为 α-sialon 稳定剂制备的复相（α+β）-sialon 陶瓷的研究表明，具有高的长径比的 β-sialon 晶粒可作为增强相均匀分布于 α-sialon 基体中，α′/β′质量比为 50:50 的复相（α+β）-sialon 陶瓷表现出较高的硬度（22 GPa），其断裂韧度也得到提高（达 5.5 $MPa\cdot m^{1/2}$），而含 Dy 和 Sm 的单相 α-sialon 的韧度约 4.4 $MPa\cdot m^{1/2}$。

刘茜等依据 sialon 相在一定条件下可发生 α 相→β 相结构转变，且 β 相通常发育成长颗粒的典型特征，利用 Nd_2O_3、Dy_2O_3 和 Yb_2O_3 典型稀土氧化物作为烧结添加剂，制备 α/β 两相复合 sialon 材料，并在 1 450℃热处理 96 h，诱发 β 相长颗粒生长，导致类晶须长颗粒原位自增韧机制发生作用。结果表明，轻稀土 Nd_2O_3 是良好的烧结助剂，且 Nd-sialon 相变程度极高，热处理诱发大量长颗粒 β-sialon 相生成是其具有高韧度的主要原因（最高断裂韧度值达 7.0 $MPa\cdot m^{1/2}$）。相比外部施加增韧相的制备方法，原位自增韧方式更具有制备成本低和材料热稳定性好的特点。重稀土 Yb_2O_3 不仅是良好的烧结助剂，同时也是有效的 α-sialon 稳定剂，体系内存在大量的等轴状颗粒，使此种材料的硬度高达 18.00 GPa。中稀土 Dy_2O_3 的作用介于轻稀土和重稀土之间。

孙维莹等研究了复合稀土 α/β-sialon 的力学性能和热稳定性特性，结果发现含复合稀土（Dy+Sm）的 α-β-sialon 陶瓷比使用单一稀土的 sialon 陶瓷具有更大的优越性。与 Sm-sialon 不同，在（Dy+Sm）-sialon 组分中，在形成 α-sialon 时并不形成黄长石，因此能获得依据相平衡计算所得的 α′含量。Sm-sialon 具有精细的显微结构、较高的抗弯强度和断裂韧度，这些特性能保留在（Dy+Sm）-sialon 中；Dy-sialon 具有较高的硬度，其 α-sialon 相在热处理时十分稳定，这些特征

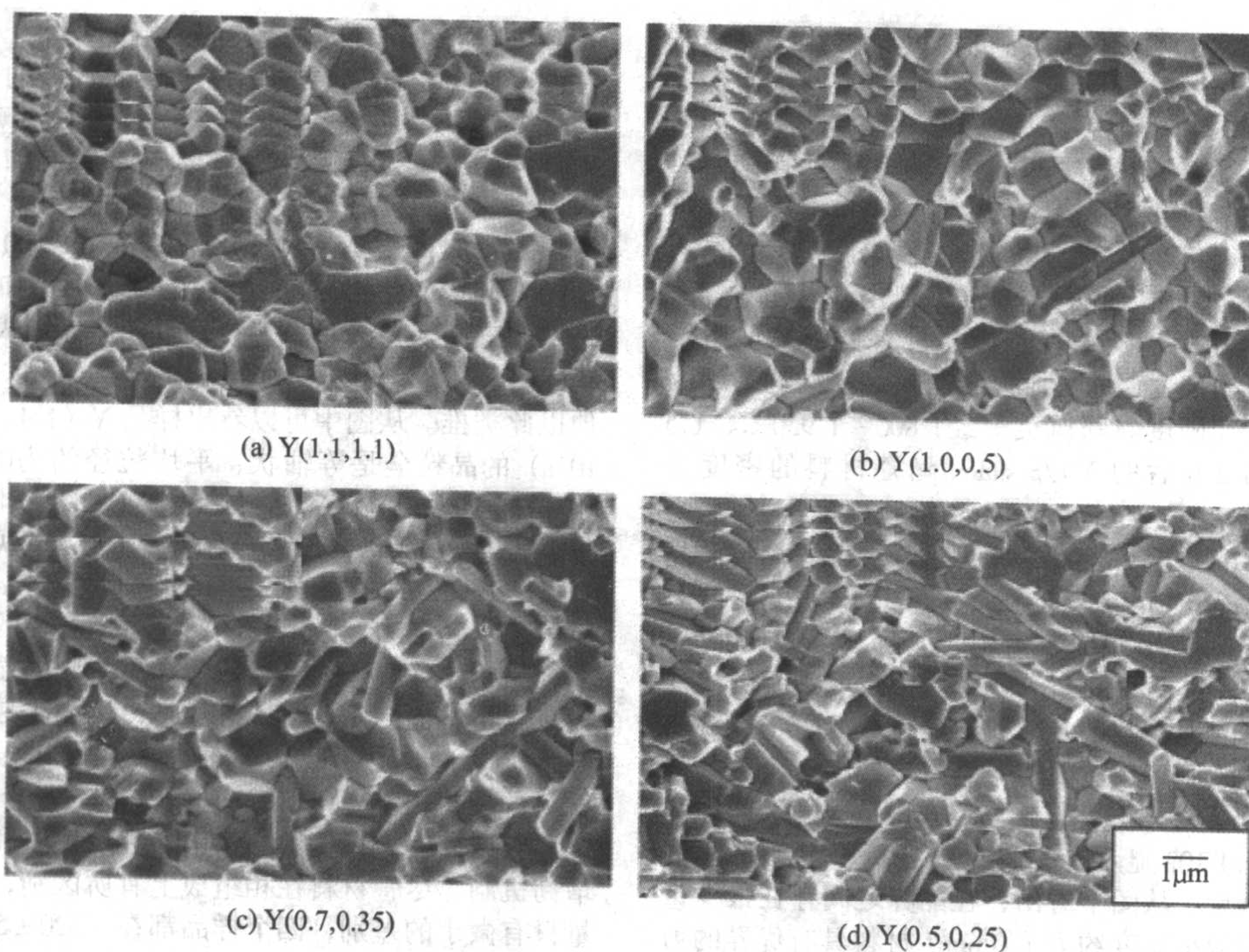


图 2.4-103　sialons 复合材料的断口形貌

(a)、(b) 中 α-sialons 显示等轴状结构，而在 (c)、(d) 中随着含量的增加，长轴状晶粒逐渐增多

也能保留于（Dy + Sm）-sialon 中，因此，（Dy + Sm）-α-β-sialon 的热稳定性好，并具有良好的力学性能。

2）（O + β）-sialon 复相陶瓷　Si_2N_2O 和 O-sialon 可以与 Si_3N_4 及直至 $z = 0.8$ 的 β-sialon 共存，其中 O-sialon 中 Al_2O_3 的固溶量可达平衡值 15%（体积分数），组成为 $Si_{1.7}Al_{0.3}N_{1.7}O_{1.3}$。高温下，β′和 O′与液相都有结线，存在固液两相区，即表示这两种材料可以液相机制进行烧结。由于 O-sialon 结构上的特点及含有较多的氧，所以 O-sialon 的线胀系数低，具有优越的抗氧化性。β-sialon 具有良好的力学性能，依据配方选择制得以 β′为主相、O′为次相的 O′/β′复相陶瓷兼两者优点于一体，将是一种能抗氧化而且具有较高强度的工程陶瓷材料。研究表明，该复相材料随 O′相的增加，强度下降，但硬度和抗氧化性提高。

（O + β）-sialon 的性质与 β′相所占比例 $I_{\beta'}/(I_{\beta'} + I_{O'})$ 有关。图 2.4-104 和图 2.4-105 是 Asada 等热压制得（O + β）-sialon 的抗折强度和体积密度与 β′相含量的关系。当温度高于 1 500℃以后，随着 β′含量的增加，密度下降而三点抗弯强度增加。研究还发现，随烧结助剂 Y_2O_3 量的增加，O′/β′比下降，材料的硬度和断裂韧度增加。O′相对（O + β）-sialon 的力学性能影响并不十分显著。当用于形成 O′相的 SiO_2 没有形成 O-sialon，而是形成玻璃相存在于晶界时，（O + β）-sialon 的三点抗弯强度可达 1 400 MPa。由于玻璃相晶界及低熔点杂质的存在，氧能够扩散并氧化 β′相，因此大量 O′相的存在将不利于改善（O + β）-sialon 的抗氧化性。

3）（β + AlN 多型体）-sialon　早在 20 世纪 70 年代，Jack 就曾发现作为平衡混合物的（β + 15R）-sialon，并预言它的断裂韧度可能要优于均质的纯 β-sialon。后来对 Si-Al-O-N 系统相关系的进一步研究发现，富氮区中存在许多 AlN-sialon 多型体 sialon-8H、15R、12H、21R、27R、2H$^{\delta}$，它们与 β-sialon 都有连线，即所有的 AlN 多型体都能与 β-sialon 共存，这为设计和合成两相陶瓷提供了可能性，可根据相图设计出各种复相 sialon 材料。本节仅以（β + 12H）-sialon 为例来说明其性质。

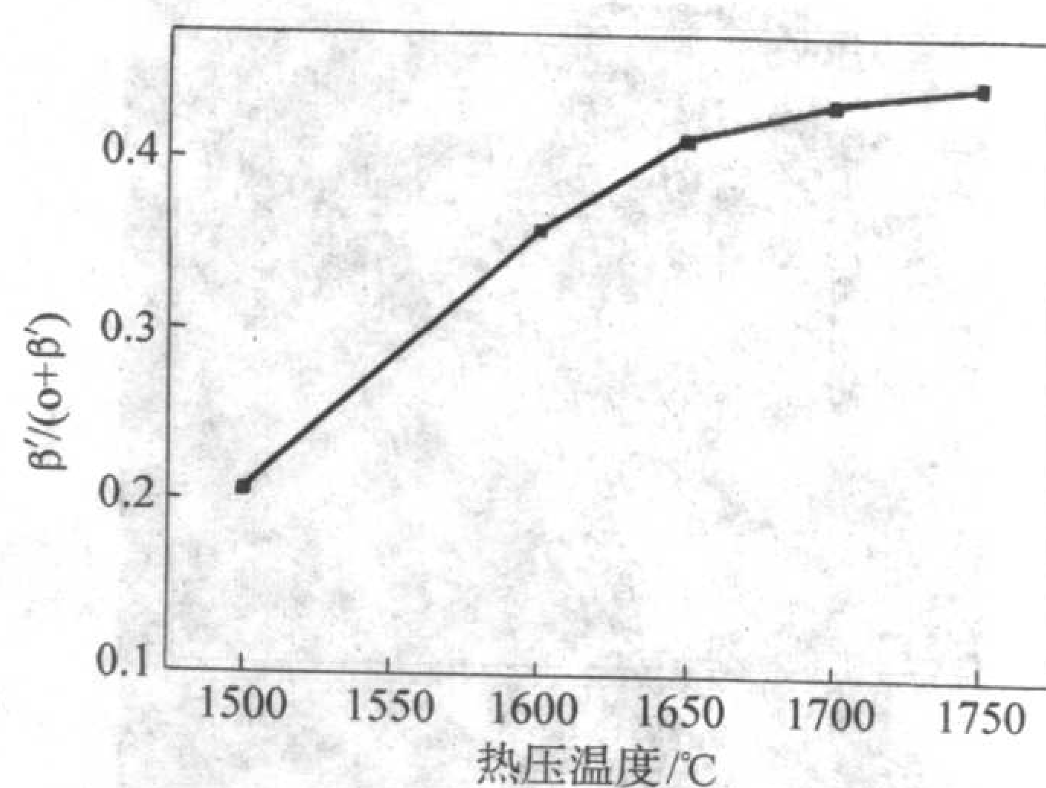


图 2.4-104　热压烧结的温度与材料中 β′/（O′ + β′）(3) 的关系

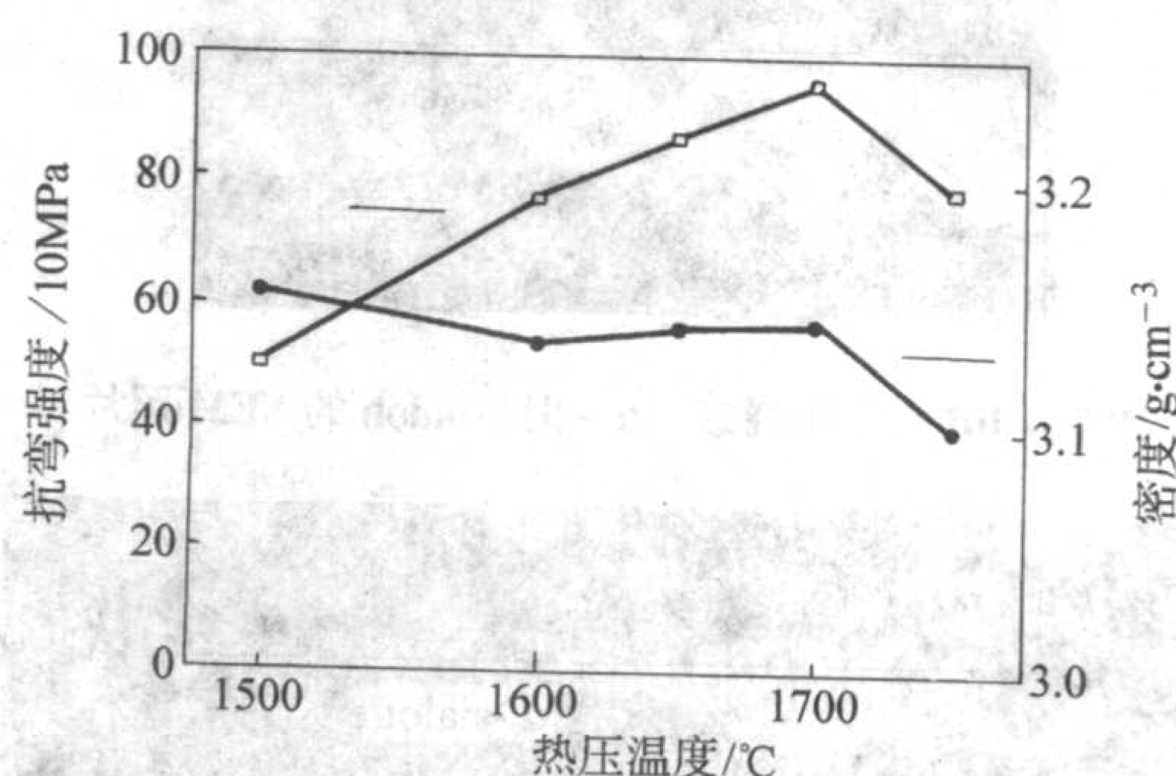


图 2.4-105　热压烧结的温度和密度与三点抗弯强度的关系

β′相具有很高的断裂强度，而 12H 具有纤维状的晶型结构，可进一步提高 β-sialon 的强度和韧度。基于这一思想，王浩等以 Sm_2O_3 作添加剂，采用气压烧结制备了 β + 12H 复相陶瓷，纤维状的 12H 多型体晶粒与短柱状 β-sialon 晶粒交织排列，形成致密组织。这种微观结构的配置对材料性质极为有利。通过与相同条件下制备的 β-sialon 比较发现，复相化提高了材料的烧结性能，复相 β-12H-sialon 都较单相 β-sialon 的收缩率和密度高，后者 ρ 值仅为 3.20 g/cm³（理论密度的 95%），而前者 ρ 值可达 3.33 g/cm³。β′相与 12H 相复相化

不仅可以提高材料的强度，同时也能改善其脆性。表 2.4-22 是 β-sialon 与（β+12H）-sialon 复相陶瓷的部分性能比较。

表 2.4-22 β-sialon 与（β+12H）-sialon 的性能

性质	β-sialon	（β+12H）-sialon
密度/$g\cdot cm^{-3}$	3.20	3.33
收缩率/%	17.1	17.5
强度/MPa	350	570
韧性 K_{IC}/$MPa\cdot m^{1/2}$	5.8	8.5
硬度 HV_{10}/GPa	11.90	12.80

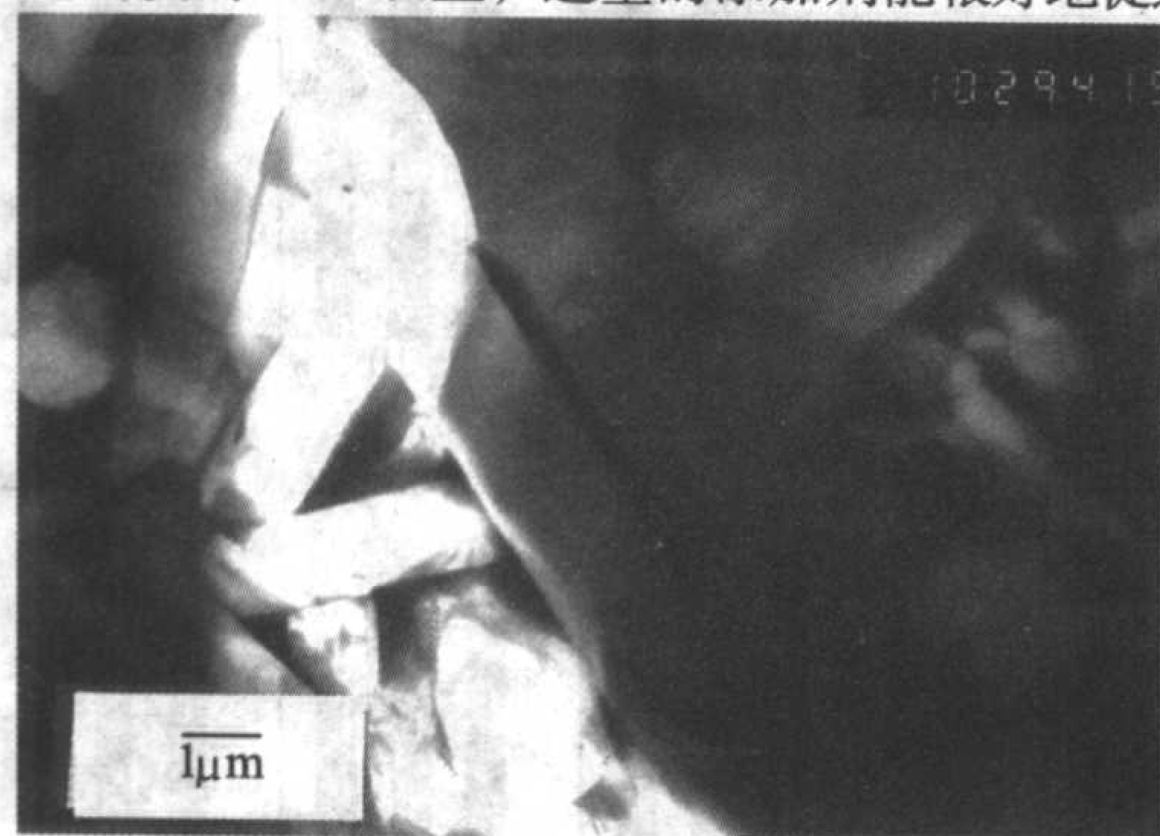
由于在 Si_3N_4-La_2O_3-SiO_2 系的共晶熔点高出 Si_3N_4-Y_2O_3-SiO_2 系的共晶熔点 200℃左右，在 M-Al-Si-O-N 系中（M 为 Mg、Ca、Y 等），玻璃相 N 的含量小于 10%（摩尔分数），而在含 La_2O_3 的玻璃相中，N 含量超过 20%，甚至 25%。含 N 玻璃相的晶化温度、软化温度、黏度、硬度、断裂韧度和抗腐蚀性能都随含 N 量增加而提高，以此为晶界相的陶瓷必然具有较好的高温强度。此外，La_2O_3 的价格只有 Y_2O_3 的 1/10。邬凤英等以 La_2O_3 为烧结助剂、气压烧结制备了致密的 β′-12H 多型体材料，材料的抗折强度可达 740 MPa，K_{IC} 为 7.0 $MPa\cdot m^{1/2}$。图 2.4-106 是 β-12H 复相 sialon 陶瓷的透射电子显微镜照片和 12H AlN 多型体的电子衍射谱，图 2.4-105 中显示了呈纤维状晶型的 12H 相与柱状 β′晶粒交织排列形成原位自补强的致密结构，这种显微结构的配置将对材料的增韧补强极为有利。为了获得致密复相材料，需要添加一定量的烧结助剂。在没有添加 La_2O_3 的情况下，液相量极少，试样密度仅为 2.16 g/cm^3（约为理论密度的 68%），几乎没有致密化发生。当添加 1%（质量分数）La_2O_3 时，试样密度即能达到理论密度的 99%以上，适量的添加剂能很好地促进材料的烧结致密化并形成精细、均匀的显微结构，使材料具有优良的综合性能，含 3%～5%（质量分数）La_2O_3 的烧结试样，其抗弯强度为 700～750 MPa，断裂韧度 K_{IC} 为 6.5～7.0 $MPa\cdot m^{1/2}$，显微硬度 HV 为 12.8～13.2 GPa。图 2.4-107 所示为添加 3%（质量分数）和 5%（质量分数）La_2O_3 烧结试样的扫描电子显微镜照片，均呈现晶粒精细、结构均匀的特点。

上述介绍的（α+β）-sialon 和（β+12H）-sialon 中 β-sialon 和 12H 相的长晶粒都是在工艺过程中形成的，都是具有较大长径比的柱状形态，对材料性质所产生的影响类似于晶须补强的实际效果，它们都是非常好的自补强复相陶瓷。

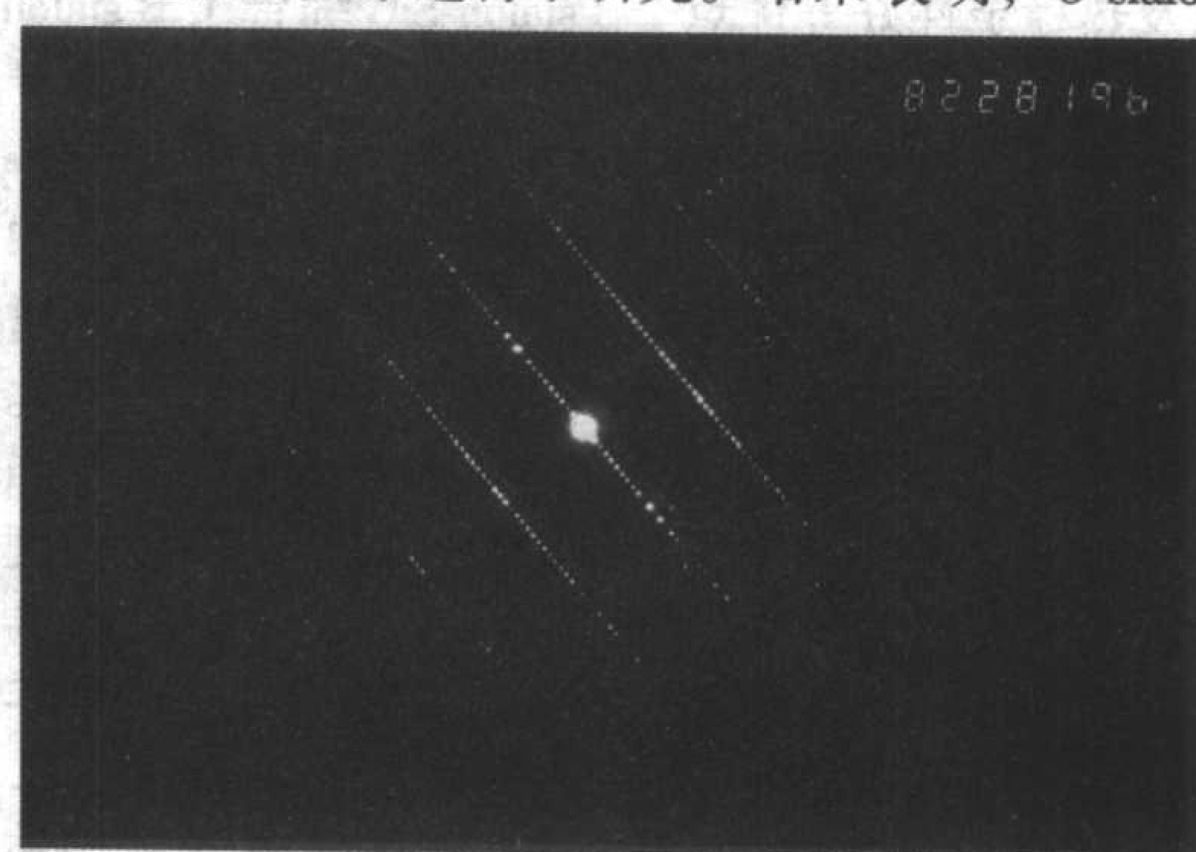
（2）外加增强增韧剂的复相 sialon 陶瓷

依据化学相容、物理匹配、制备科学和工艺方案选择合理等原则，人们通过向 sialon 主晶相中加入第二相，利用相变增韧和颗粒弥散强化等原理设计制得了许多增强增韧的复相 sialon 陶瓷。

1）ZrO_2 相变韧化的复相 sialon 陶瓷　Hirano 等首先将 ZrO_2 引入 β-sialon 中，制备了以 Y_2O_3 为稳定剂的 ZrO_2/β-sialon。材料的断裂韧度提高且与材料中保留的可相变的四方 ZrO_2 的体积分数成线性增长关系。但 Cheng 等后来发现，由于在 ZrO_2/β-sialon 中，ZrO_2 与 N 基的 sialon 基体反应形成 ZrN 和 N-稳定的不可相变的四方 ZrO_2（t′-ZrO_2），难以发生韧化过程，所以并未完全达到所期望的韧化效果。为此，他们又将 ZrO_2 引入到 O-sialon 中，获得了成功。O-sialon 中氧含量高于 β-sialon，相应地，晶界玻璃相也较富氧。玻璃相形成一个保护屏，阻止 N 扩散进入 ZrO_2 晶格，抑制了 ZrO_2 的氮化，使四方相 ZrO_2 保留下来并可发生相变，取得了良好的增韧效果。仲维斌等对 ZrO_2/O-sialon 复相陶瓷的显微结构与力学性能的关系进行了研究。结果表明，O-sialon 形成连续

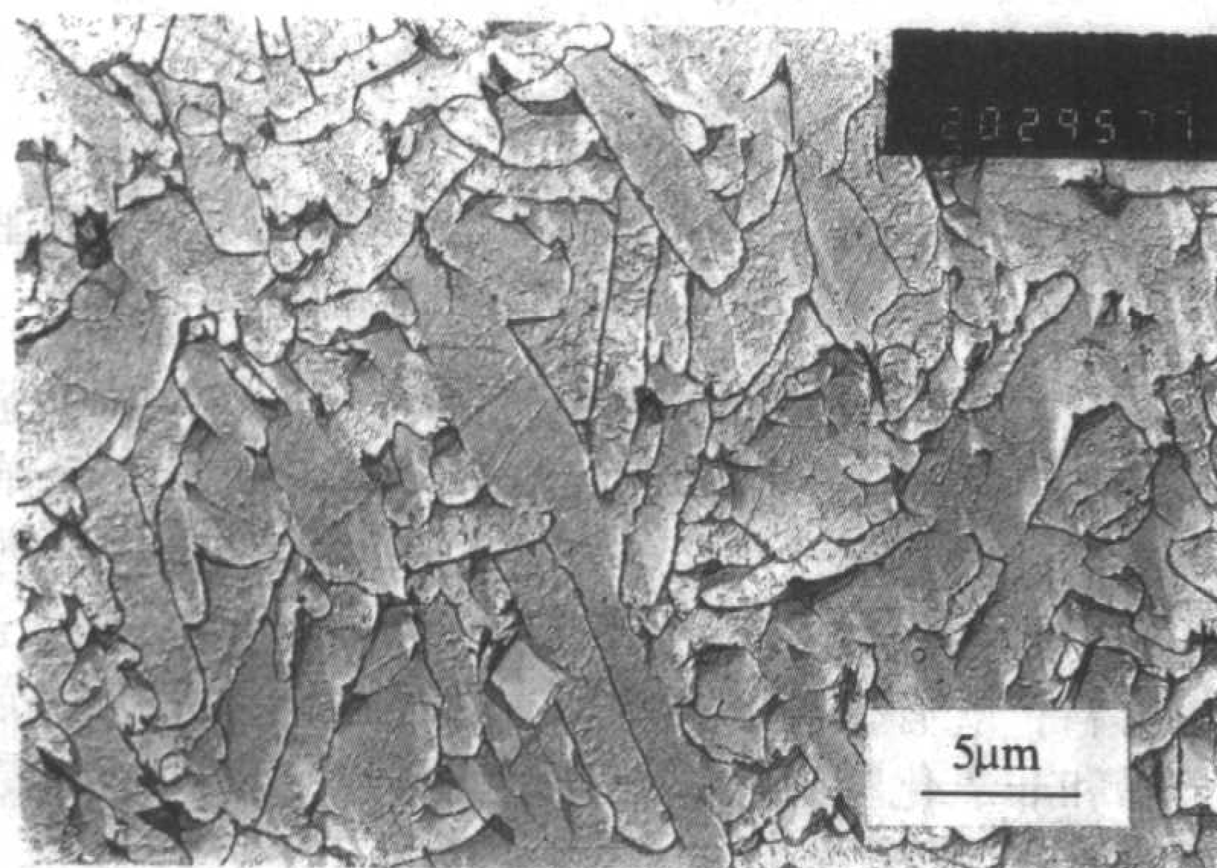


(a) TEM照片

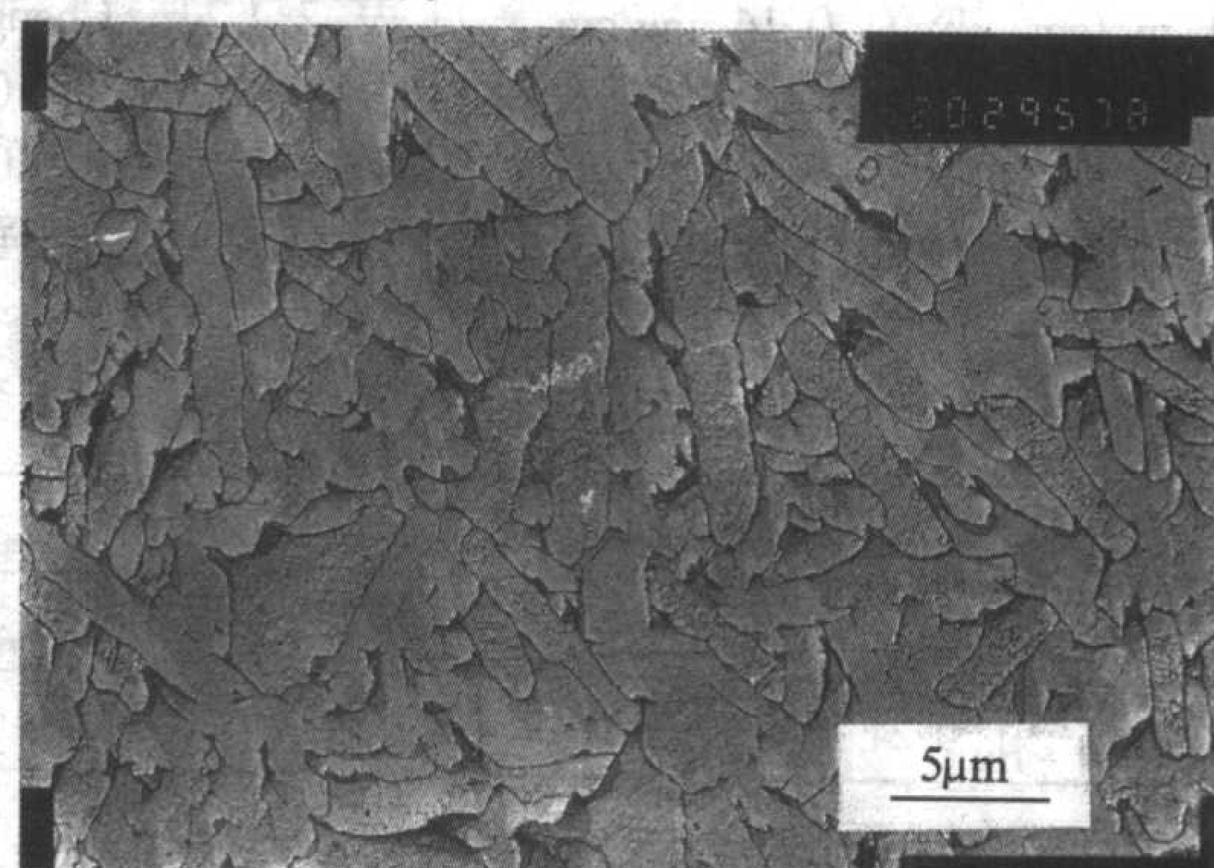


(b) 12H的电子衍射谱

图 2.4-106 β′-12H 复相 sialon 的透射电镜照片



(a) 3(质量分数)%La_2O_3



(b) 5%(质量分数) La_2O_3

图 2.4-107 β′-12H 复相 sialon 的扫描电子显微镜照片

网络编织状结构，ZrO_2 加入量较少时，起填充结构骨架的作用，加入量增多时（至40%，质量分数），会有更多的 ZrO_2 形成聚集体。随着 ZrO_2 量的增加，材料的常温抗折强度提高，但高温抗折强度下降。这种复相陶瓷在 1 400℃时的抗折强度为 112～173 MPa。在 O-sialon 中加入 ZrO_2，一方面能起到相变增韧的效果，另一方面能进一步提高其抗氧化性和抗侵蚀性。实验发现，在 1 200℃以下，复相 O-sialon-ZrO_2 仅有微量的氧化增重；1 200℃以上，氧化速度逐渐增大，但随着 ZrO_2 含量从 10%增大到 30%（质量分数），抗氧化性能明显增强。表 2.4-23 是不同 ZrO_2 含量、不同温度条件下，复相 O-sialon-ZrO_2 的氧化速度常数 K_p 值。在 1 500～1 600℃的钢水中，O-sialon-ZrO_2 的抗 Al_2O_3 附着能力优于 Al_2O_3 材料，且 O′含量越多，抗附着能力越强，而 ZrO_2 含量的增多，则有利于制品抗渣侵蚀性能的提高。

表 2.4-23 不同 ZrO_2 含量和温度下 O-sialon-ZrO_2 的氧化速度常数 K_p 值

材料		O-sialon-ZrO_2 中 ZrO_2 的含量/%			
		10	20	30	40
速度常数 K_p	1 250℃	4.727×10^{-2}	7.221×10^{-2}	6.496×10^{-2}	0.198 2
	1 300℃	0.230 9	0.329 4	0.190 4	0.485 7
	1 350℃	3.513 0	0.754 8	0.592 4	1.796 9

2）颗粒弥散强化的复相 sialon 陶瓷　在工艺上以第二相颗粒弥散于陶瓷主相中形成复相陶瓷是陶瓷材料强化与增韧的一条较易实现的途径。目前应用于复相 sialon 陶瓷的第二相颗粒主要有 SiC、BN 等。

① β-sialon-SiC 复相陶瓷　SiC 具有高硬、耐磨、耐高温、抗腐蚀及热稳定性好等优点。β-sialon-SiC 综合了 β-sialon 与 SiC 的优点，尤其在高温条件下其优点更为突出。魏涛等热压制备的添加 SiC 板粒（SiC_{pl}）的复合材料（α+β）-sialon，随 SiC_{pl} 含量的增加，材料的致密度下降，基体 sialon 中的 α 相含量增加，复合材料的维氏硬度和弹性模量也随之增大，同时也提高了材料的断裂韧度，但抗弯强度却下降了。另外，比较热压制得的单相 β-sialon 和复相 β-sialon-SiC，强度从 500～1 000 MPa 提高至 900～1 500 MPa 以上，断裂韧度从 3.5 $MPa\cdot m^{1/2}$ 增加至 4.5 $MPa\cdot m^{1/2}$。Yamagish 等制备的 β-SiC/β-sialon 的断裂韧度最高可达 5.4 $MPa\cdot m^{1/2}$。复相 β-sialon-SiC 还具有优良的抗热震性，用黏土直接合成的 β-sialon-SiC，在 1 000℃和室温冷水的条件下热震 10 次后残余强度仍达 25 MPa 以上。复相 β-sialon-SiC 的抗氧化性也明显优于单相 β-sialon。当 β-sialon 中含有 30%（质量分数）SiC 时，氧化增重由 0.24 mg/cm^2 变为 0.14 mg/cm^2，见表 2.4-24。Cheng Zhang 等在制备 β-sialon/纳米 SiC 复合材料时发现，纳米 SiC 对材料的力学性能的提高不是很显著，随着材料中纳米 SiC 含量的增加，复合材料的硬度提高了，但断裂韧度和室温强度下降了。

表 2.4-24 β-sialon 中不同含量 SiC 的氧化增重

项目	β-sialon-SiC 中 SiC 的含量/%					
	0	5	10	15	30	50
氧化增重/$mg\cdot cm^{-2}$	0.24	0.17	0.19	0.13	0.10	0.14

② α-sialon-SiC 复相陶瓷　α-sialon 是一类高温硬质陶瓷，利用 SiC 纳米颗粒第二相复合，有望进一步提高材料的硬度。研究结果证明，在 $Ln_{0.33}Si_{9.3}Al_{2.7}O_{1.7}N_{14.3}$（Ln＝Nd、Dy、Yb）中复合 SiC 纳米颗粒，并不明显改变主晶相的稳定性（见图 2.4-108），因此，可以认为 SiC 纳米颗粒直接对材料的显微结构和性能产生影响。Nd-sialon/SiC_p 样品仍旧表现出具有高断裂强度和韧度的特点；而 Dy-掺杂和 Yb-掺杂的 sialon/SiC_p 样品，同样以 α-sialon 相为主晶相，加入 SiC 纳米颗粒后硬度进一步提高。纳米相 SiC 的加入可以阻碍 α-sialon 晶粒长大，对裂纹扩展也有较大的阻碍作用，能使材料的强度和硬度都有明显提高。含 20%（质量分数）SiC 的复相陶瓷的抗弯强度最高，硬度也比纯 α-sialon 有明显提高。蒋丹宇等制备的 Dy-α-sialon/纳米 SiC 复合材料的显微硬度为 165.4 MPa，断裂韧度为 4.7 $MPa\cdot m^{1/2}$，断裂强度为 518 MPa，并且维持到 1 000℃以上不变。Y-sialon/$SiC_{(p)}$ 中，α_{sialon} 和 α_{SiC} 的线膨胀系数分别为 3.5×10^{-6}/K 和 3.0×10^{-6}/K，两者相差很小，复合材料体系内热失配引起的残余应力很弱，因此应力场诱发的增韧机制不起主导作用。增韧主要依靠基体与第二相界面解离，使裂纹沿晶扩展，并发生裂纹偏转或桥联，因此对于此类复合材料体系，两相界面的结合强度成为制约增韧机制的主要因素。

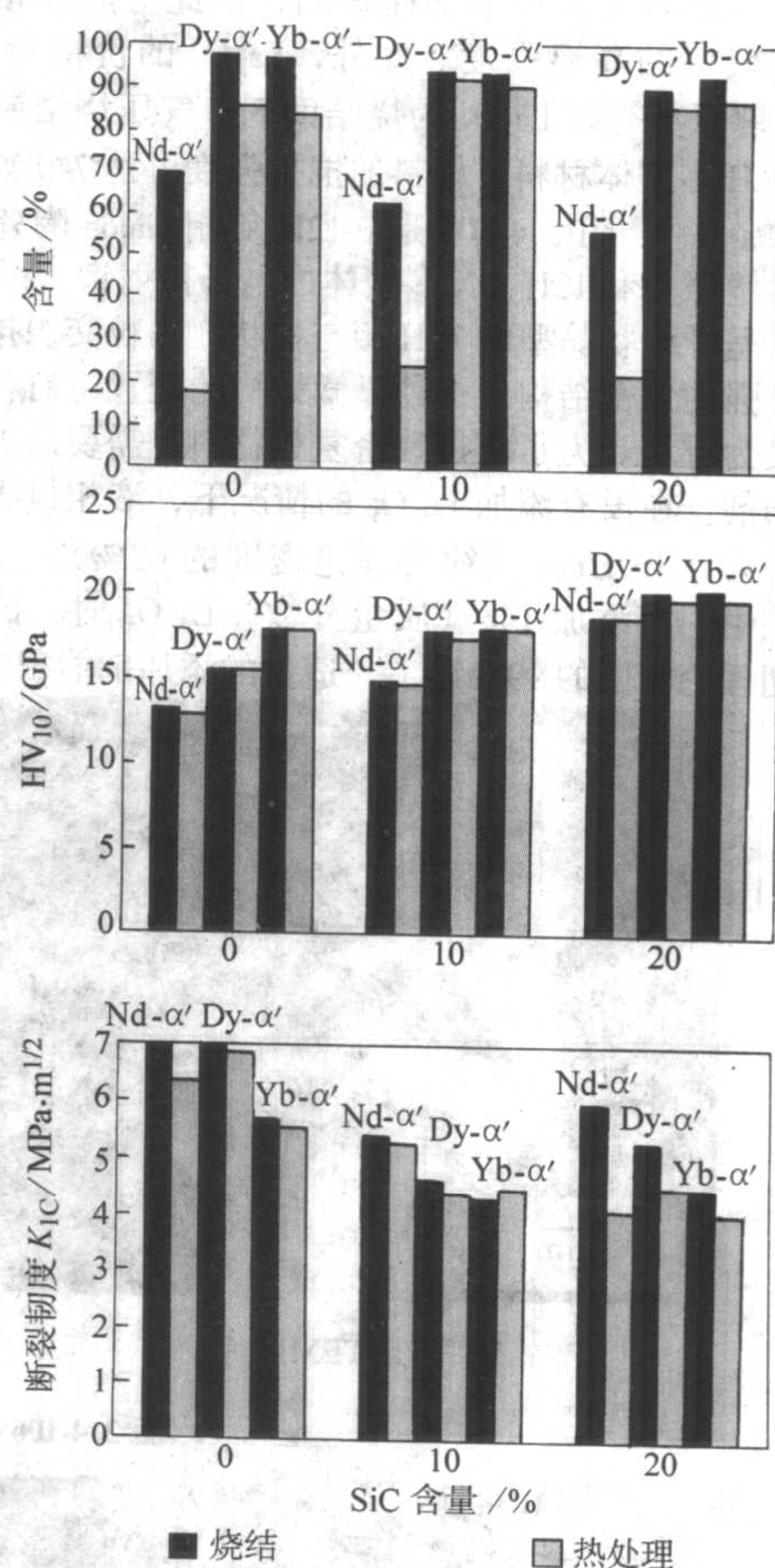


图 2.4-108 添加纳米 SiC 后烧结样品及其热处理对力学性能的影响

③ β-sialon-BN 复相陶瓷　BN/sialon 是颗粒增强复相 sialon 的又一范例。BN 具有对熔融金属不润湿、低弹性、热膨胀性低、抗热震性出色等特点，但它属于难烧结物质，烧结体的力学性能很差，限制了其应用。用 β-sialon 结合 BN 的复相材料，既有很高的强度和抗热冲击性，还能抵抗许多熔融金属和非氧化物炉渣、熔盐（硼砂、冰晶石）的侵蚀，是很好的高温结构材料。复相 β-sialon-BN 的线膨胀系数仅为 2.55×10^{-6} K^{-1}（β-sialon 为 3.04×10^{-6} K^{-1}），热冲击温差（ΔT）为 1 200℃（残余强度 60 MPa），β-sialon 则为 900℃。当 β-sialon-BN 中 BN 含量为 30%时，有效断裂能 P_{eff} 达到最

大值 37.4 J/m^2，能有效地抑制裂纹的扩展。显微结构观察发现，球状和层状的 BN 晶粒与六方柱状的晶粒交错均匀地形成了整个显微结构，观察到的网络状的微裂纹导致这一复相陶瓷具有优异的抗热震性。隋万美等研究发现，热压烧结的高抗热震性及无明显各向异性的 $BN_{(P)}$/sialon 复相陶瓷，其中 sialon 晶粒的 z 值随晶粒形态不同及晶粒内位置不同而呈现不确定的现象。

④ O-sialon-BN 复相陶瓷 O-sialon-BN 因具有优良的力学性能、抗热震、良好的抗冲刷、抗侵蚀性、抗氧化和一定的可加工性能，可作为近年来迅速发展的近终型连铸工艺、反向凝固新工艺用的炉底窄缝材料和很有前途的水平连铸用分离环耐火材料。

⑤ α-sialon-$MoSi_2$ 复相陶瓷 sialon/$MoSi_{2(p)}$ 中 α_{sialon} 和 α_{MoSi_2} 的线膨胀系数分别为 3.5×10^{-6}/K 和 8.5×10^{-6}/K，两者相差很大，第二相粒子处于拉应力状态，而基体处于径向拉应力和切向压应力状态，因此材料的主要增韧机制为残余应力场的作用，即裂纹在 $MoSi_2$ 颗粒附近因应力场的作用而发生偏转。在 $MoSi_2$ 颗粒增强的 α-sialon 复相陶瓷中，由于 $MoSi_2$ 和 α-sialon 基相线膨胀系数的不同而使其增韧效果大大加强，并且因加入 $MoSi_2$ 而形成的纤维柱状 α-sialon（长径比为 5）为 sialon 材料原位增韧提供了新的可能性。

⑥ sialon-Al_2O_3 复相陶瓷 sialon/Al_2O_3 复相材料具有比 Al_2O_3 材料更优异的高温强度，比 Si_3N_4 和 SiC 材料更优异的抗氧化性，因此近年来受到国内外许多学者的广泛关注。将 sialon-Al_2O_3 复合材料在空气中 1 400℃下热处理 100 h 可提高材料的耐热冲击性，热处理使复合材料表面形成了一层 50 μm 厚的氧化层，该氧化层具有多孔的微观结构，主要由富铝红柱石和 Al_2O_3 组成，由于所形成的氧化层具有较高的强度、低的弹性系数和线胀系数，从而使材料的抗热冲击性有显著的提高。

⑦ sialon-TiN 复相陶瓷 将 TiN 引入到 sialon 基体中，利用 TiN 的高熔点和高硬度以及 TiN 与 sialon 基体线胀系数的差异，通过微裂纹增韧等机理，可以对 sialon 陶瓷起到很好的补强增韧效果。以 Sm_2O_3 为添加剂原位合成的 TiN/O-sialon 材料的洛氏硬度（89.1）和抗压强度（490 MPa）均明显高于相同条件下制备的 ZrO_2/O-sialon 和 O-sialon 材料，高于纯度为 97% Al_2O_3 瓷的洛氏硬度（85.5）。TiN 的引入弥补了 sialon 家族中抗氧化性最佳的 O-sialon 强度和硬度较差的不足，提高了 O-sialon 的综合性能。添加 50%（质量分数）TiN 经常压烧结制备的 TiN/β′-sialon 的断裂强度为 878 MPa，维氏硬度为 14.4 GPa，断裂韧度为 5 $MPa\cdot m^{1/2}$，弹性模量为 329 GPa。此外，TiN 还能显著改善 sialon 陶瓷的导电性和抗渣侵蚀性。

⑧ sialon-Si_3N_4 复相陶瓷 层状复合材料由于其独特的性能，在最近几年里得到了广泛的研究，通过表面压应力来提高断裂韧度是层状复合材料的特性之一。通过将 β-sialon 和 Si_3N_4 悬浮液轮流浇注在石膏模内获得了多层复合材料素坯，从而制备了 β-sialon-Si_3N_4 多层复合材料，其断裂韧度及其他性能都有明显的提高。

此外，颗粒增强的复相 sialon 陶瓷还有 sialon-TiB_2、O-sialon-ZrO_2-SiC 等。

4.3 赛隆陶瓷的制备

（1）sialon 粉体的合成

sialon 陶瓷与 Si_3N_4 陶瓷相比不仅结构、性能不同，更突出的优点是它的烧结性能远高于 Si_3N_4 陶瓷，这主要是由于 Si_3N_4 是共价键晶体，而 sialon 陶瓷中引入了离子键。目前合成 sialon 的方法主要有高温固相反应法、自蔓延高温合成法（SHS）、碳热还原氮化合成法，众多学者以期通过材料的合成来研究 sialon 的组成、性能及应用，满足不同应用的需要。

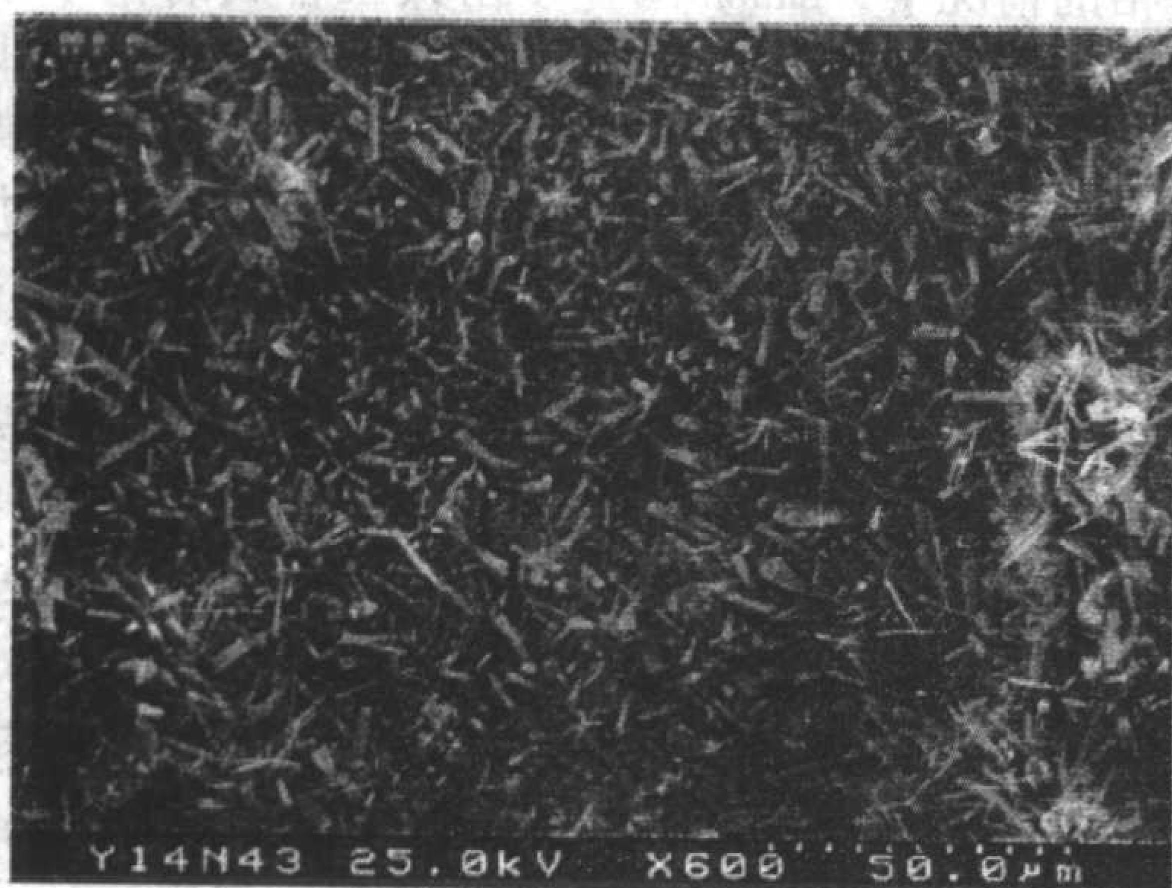
1）化学原料直接合成法 在研究初期及对组成、性能要求严格的情况下，sialon 陶瓷多由人工合成的化学原料来制备，其中比较成熟、应用较多的是直接合成法，即根据 Si_3N_4-SiO_2-Al_2O_3-AlN 系相图，按照严格的化学配比，高温条件下烧结合成 sialon 陶瓷。人们对 β-sialon 材料的烧结进行了大量的研究，结果表明：①sialon 烧结是通过液相进行的，烧结结束时，大量液相固溶进 Si_3N_4 晶格；②控制 Si_3N_4-Al_2O_3-AlN 系 $Z=2$ 的组成能得到单相高密度的烧结体。③$Z=1$ 的组成虽然能得到单相制品，但致密化不充分。④$Z=3$、4 的组成，虽然能达到理论密度，但晶界上存在不固溶的物质，不能得到单相的烧结体。当在 Si-Al-O-N 系统中加入一定量的金属氧化物，可以得到 α-sialon，而且可以改变 Me-sialon 的组成点以得到含有不同 α-sialon 与 β-sialon 的复相陶瓷（α+β）-sialon，通过调节组成、改变 α′与 β′的比例即可制得许多人们所期望的 Me-sialon 陶瓷。此方法的优点是容易控制组成，能够合成出具有特殊性能的 sialon 固溶体。到目前为止，该传统的合成方法在结构和性能的研究中仍被广泛地采用。利用高温反应合成 sialon，虽然其性能优越，但其制备成本高、能耗大、对设备要求也高，难以利用热压方式制备特殊材料，而通过常压烧结又很难达到其性能要求，到目前为止还难以广泛应用。

2）碳热还原氮化合成法 许多 sialon 的合成，目前采用较多的是碳热还原氮化法，该方法原料多种多样，可利用 SiO_2、Al_2O_3，也可以利用自然界的铝硅酸盐矿物，如高岭土、膨润土、叙永石、蒙脱石、叶腊石、伊利石、硅线石为原料，还可以利用硅酸盐水合物或以硅、铝为主要成分的废渣，如火山灰、粉煤灰作原料，农业生产中的副产物稻壳不完全燃烧后的 SiO_2 和大量的炭再添加 Al_2O_3，这些原料都可以采用该方法合成 sialon，而且还原所用的碳源也非常广泛。1979 年，美国犹地他大学的 J.G.Lee 首次通过还原氮化黏土制备 sialon，其基本方法及原理为：将黏土矿物与炭还原剂按一定的比例混合，使其达到紧密混合状态，然后将催化剂加入混合，经造粒、成形，在通有一定流速的 N_2 气氛高温炉中进行氮化，再将多余的碳含量经脱碳、酸处理，制得所需的产品。黏土矿物在碳热还原氮化过程中发生一系列的物理化学变化，以高岭土为例，目前公认的反应式为：$3(Al_2O_3\cdot2SiO_2\cdot2H_2O)+15C+5N_2 = 2Si_3Al_3O_3N_5+15CO+6H_2O$，此反应温度为 1 350～1 450℃。这种由天然原料合成 sialon 粉体的方法，共同之处是都需要炭粉、铝粉等强还原剂来将氧化物还原，并在氮气氛中使之氮化，其来源丰富，价格低廉，过程简便，经济实用，合成的 sialon 粉体粒度较细，易于烧结，为制备廉价的 sialon 陶瓷提供了一条新途径。但能耗较高，需要控制碳的含量，工艺较复杂。

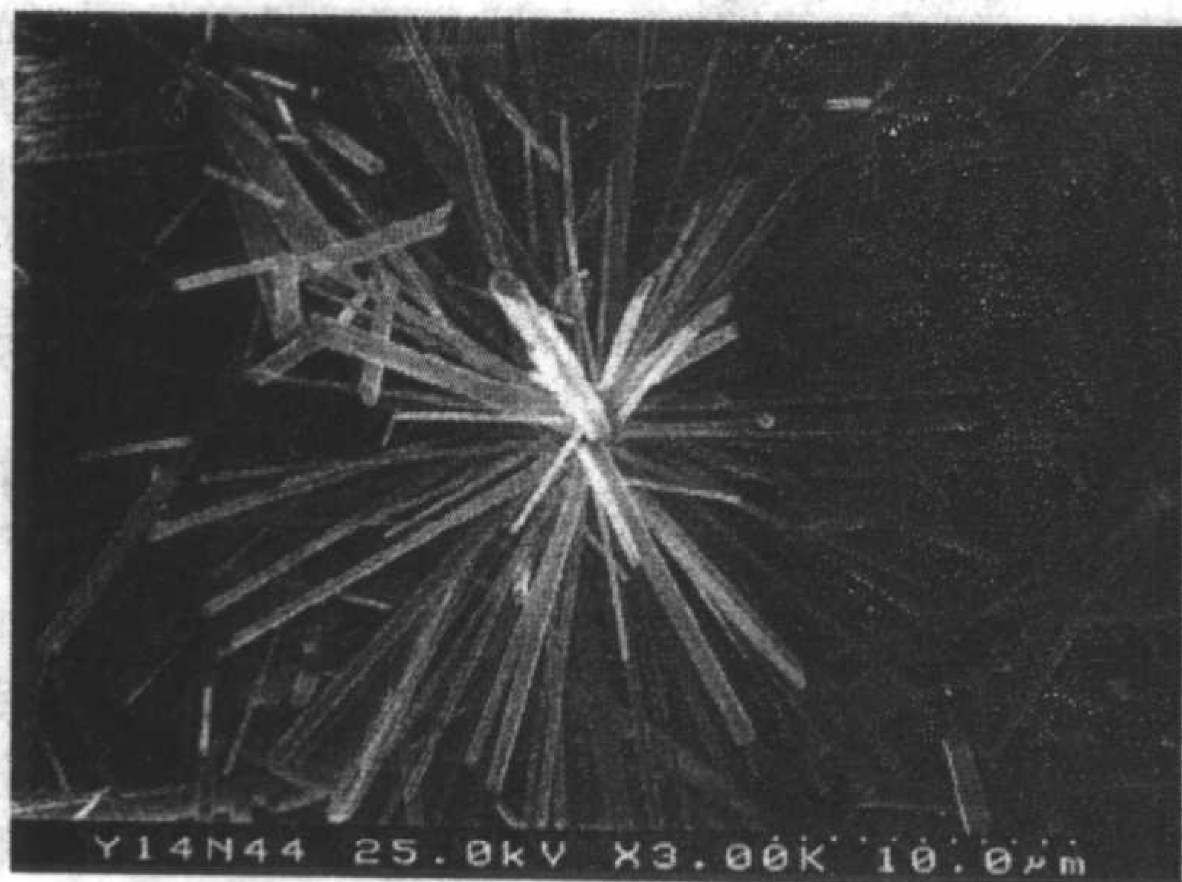
3）由有机物合成 sialon 粉体 sialon 虽属无机非金属材料，但也可利用有机合成方法获得。Soraru 等通过聚铝碳硅（polyalu-minocarbosilane）在 NH_3 流中热解，得到了非晶相 $Z=0.5$ 的 β-sialon 粉体。此外，为改善传统的粉末混合制备的 β-sialon 组成和结构的不均一性，可采用异丙醇铝代替 Al_2O_3 和 Y_2O_3 粉作烧结助剂、Si_3N_4 与 $Al(OH)_3$ 溶液，均合成出了显微结构更加均匀的 β-sialon 粉体，经烧结后显示出比用 Al_2O_3 粉合成的 sialon 更高的室温和高温强度。

4）自蔓延高温合成法 自蔓延高温合成法（Self-propagating High-temperature Synthesis，SHS 法）是利用化学反应自身放热来维持材料合成的方法，具有工艺简单、过程温度

高、时间短、能耗极低、合成物纯度高等优点。邬渊文等用 Si、Al（或 AlN）、Al_2O_3（或 SiO_2）和 β-Si_3N_4 作原料，采用 SHS 法在高 N_2 压力下合成出了 β-sialon 和（α+β）-sialon 粉。SHS 法制备的 Y-sialon 如图 2.4-109 所示，由图可知，所有的 α-sialon 全部发育成棒状形貌。



(a) 低倍形貌



(b) 高倍形貌

图 2.4-109　SHS 法制备的 Y-sialon

（2）sialon 的成形工艺

成形是陶瓷材料制备工艺中的一个基本工序。经过成形，陶瓷粉末料变成具有一定形状、尺寸、强度和密度的半成品。成形工艺通常按加载方式分为：模压（干压）、挤压、滚压、浇注、注射、压注、压滤、轧膜、注带、冷等静压，还有将成形和烧结合为一个工序的热压法、热等静压法等。

（3）sialon 陶瓷的烧结

目前常用的陶瓷烧结方法都可用于致密化 sialon 陶瓷，鉴于本章前一节已经详细地讨论过氮化物的致密工艺，这里只简单地加以讨论。

1）反应烧结　反应烧结属于传统的 sialon 合成方法，合成与烧结同时进行。例如，在高温烧结前，Si_3N_4 中添加等物质的量的 Al_2O_3、AlN 将会得到重要的单相 β-sialon 陶瓷，其合成的致密化可以认为是由于液相烧结，X 相在 1 600℃ 变为液相，该液相在烧结时促进致密化，但随后又结晶出 β-sialon 而成为单相陶瓷，故可以认为 X 相的作用是为烧结提供过渡液相的烧结。如果在纯净的 Si_3N_4、Al_2O_3、AlN 中添加烧结助剂（Y_2O_3、MgO）等，经混合和成形后，在 1.013×10^5 Pa 的氮气氛中高温烧结也能得到 β-sialon 陶瓷。S. Bandyopadhyay 等的曾用富氮原料，以 Y_2O_3 为烧结助剂，且液相在反应过程中被严格控制在 $Si_{8.96}Al_{10.15}O_{49.61}N_{10.51}$，在 1 750℃ 经 90 min 烧结出密度达 3.21 g·cm^3 的产品，其韧度高达 6.5 MPa·m$^{1/2}$，这是目前文献报道中的最高值。复相 sialon 陶瓷的最终组成和显微结构不仅与原始设计组成有关，还与采用工艺条件（如常压烧结温度、保温时间、埋粉等）有关。要获得理想性能的材料，严格控制制备工艺的各个环节是至关重要的。

2）常压烧结　常压烧结是制备 sialon 陶瓷最普遍、最经济的烧结方法。顾名思义，它是将生坯在无压氮气气氛下于 1 600～1 800℃ 进行烧结。受高温分解的限制，要制备高密度的材料，须加入相对大量的烧结助剂。刘贵伟等以高岭土碳热还原-氮化法制得的 β-sialon 粉料为原料，在 1 660℃ 下常压烧结出体积密度近 3.2 g/cm^3 的 β-sialon，室温抗弯强度达 400～500 MPa。王零森等制得了相对密度大于 99%、抗弯强度为 612.2 MPa 的 β-sialon 陶瓷。

3）热压烧结　蒋丹宇等经 1 800～1 950℃、25 MPa 下热压烧结 1 h 后获得的 Y-α-β-sialon 复相陶瓷，70%α′+30%β′ 常温抗弯强度为（609±62）MPa，HV_{10} 为（18.5±1.2）GPa，断裂韧度 K_{IC} 为（4.5±0.7）MPa·m$^{1/2}$；30%α′+70%β′ 常温抗弯强度为（763±32）MPa，HV_{10} 为（17.0±0.5）GPa，断裂韧度 K_{IC} 为（6.0±0.4）MPa·m$^{1/2}$。Kazushi Kishi 在原料中加入少量 Al（Oi-Pr）$_3$ 作为分散剂，1 750℃、29 MPa 热压烧结 1 h，获得了强度高达 1.25 GPa 的 β-sialon，这主要归因于采用颗粒细和缺陷少的原料。

4）热等静压烧结　利用玻璃密封技术及热等静压可以通过控制原料中氧含量的方法烧结出各种 Z 值的 β-sialon 制品。T. Ekström 等在 1 700℃、200 MPa 的氩气中热等静压烧结 2 h 获得了硬度达 1 500～1 700 kg/mm^2 的 β-sialon 陶瓷，但是它很脆，韧度仅 3 MPa·m$^{1/2}$。加入 1%（质量分数）Y_2O_3 后同样条件下韧度可提高到 4 MPa·m$^{1/2}$。

5）气压烧结　邬凤英等经 1 950℃、1.5 MPaN_2 压力下烧结 1.5 h 后的 Sm-α/β-sialon 的常温抗弯强度为 780 MPa，断裂韧度 K_{IC} 为 7.2 MPa·m$^{1/2}$；Nd-α/β-sialon 的常温抗弯强度为 800 MPa，断裂韧度 K_{IC} 为 7.6 MPa·m$^{1/2}$。张宝林等以 α-sialon 和 β-sialon 为主晶相，YAG 为晶界相，采用气压烧结工艺，制得了高强度、高韧度和高硬度的复相陶瓷。在 1 700～1 900℃ 热处理过程中，由于 YAG 较高的化学稳定性，使添加 YAG 的 α/β-sialon 系统中 α-sialon 的生成较缓慢，这使系统中形成较多过渡液相及氮化物原子在液相中的过饱和。同时由于限制生长的 α-sialon 晶粒少及选择了含有适量大小及分布的 β-Si_3N_4 晶核的原料，使陶瓷中形成含量丰富的长柱状 β 相 Si_3N_4 晶粒，提高了陶瓷的断裂韧度及抗弯强度。随着高温保温时间延长，添加 YAG 的 α/β-sialon 系统趋于达到与添加等量 Y_2O_3、Al_2O_3 系统同样的相平衡，含有相同的 α-sialon 相，因而保持了材料的高硬度性能。常温抗弯强度为 598 MPa，硬度为 15.68 GPa，断裂韧度 K_{IC} 为（6.02±0.15）MPa·m$^{1/2}$。

6）超高压烧结　在超高压力（>1 GPa）下的烧结过程具有很多特点。首先，高压下粉末颗粒间极为紧密的接触和局部挤压特别有利于表面上原子的键合；其次，体系的高度压缩状态可以大大地促进材料在烧结时的致密化过程；此外，由于加压在很大程度上改变了材料所处的热力学状态，有可能形成新的高致密相结构或新的高压化合物。沈中毅等在 3～7 GPa、800～2 000℃ 范围内对含有 AlN、Al_2O_3 及少量 La_2O_3 添加物的 Si_3N_4 微粉进行烧结，结果表明高压力可以大大促进 Si_3N_4 的 α→β 转变及固相反应，降低烧结温度。高压下烧结过程分为两个阶段：低温下粉末粒子结合为主要内容的过程及高温下各物相间的相变和固相反应为主的过程。研究表明，超高压下烧结没有改变所研究组分样品的复合相组成。

7）双重烧结　单一的烧结方法有时很难实现性能的优

化，因此，人们尝试将不同的烧结方法组合起来，产生了反应烧结－气压烧结和常压烧结－热等静压烧结等烧结工艺。前一种方法完全致密的收缩率较小，因而可以制造更高精度的部件，后一种方法则用于提高产品的密度和强度。

8）微波烧结　由于材料本身电性质的限制，氮化物陶瓷的微波烧结一直进展不大。最近，徐耕夫等利用自行研制的微波烧结系统对自蔓延高温合成的 β-sialon 粉进行微波烧结获得成功。通过选择适当的保温方式，快速加热至 1 650℃，经过适当的保温时间获得了 97% 理论密度的陶瓷，与常压烧结（1 850℃）相比，显示出更高的密度、更均匀的微观结构和力学性能，说明微波大大强化了烧结过程。之后，他们又利用微波反应烧结制备了（α＋β）-sialon 复相陶瓷。

9）电火花烧结　热压烧结是 α′ 陶瓷的常规烧结手段，但在热压烧结过程中长时间单向加压容易引起晶粒的各向异性生长。晶粒的不均匀分布是制备透明陶瓷应尽量避免的问题。电火花烧结能使材料在极短的时间内达到致密，可避免不希望的中间相的形成，从而得到晶粒尺寸均匀的样品。Su 等按照 Dy-sialon 对应 $m = 1.2$、$n = 0.6$ 组成配比的原料以 100℃/s 升温速率、50 MPa 压力下电火花烧结，直至样品不再收缩为止，然后再保温 75 s，获得的样品的形貌照片如图 2.4-110 所示。由图可知，α′ 晶粒分布均匀，平均粒径约在 0.5～0.8 μm 之间，但是几乎观察不到晶界，在每个 α′ 晶粒中心的颜色要比边缘的颜色浅，表明 Dy^{3+} 在 α′ 晶粒中的分布是不均匀的，更多的 Dy^{3+} 分布在每个 α′ 晶粒的中心部分，如图 2.4-95 所示。另外，晶界玻璃相主要分布在三角晶界处。

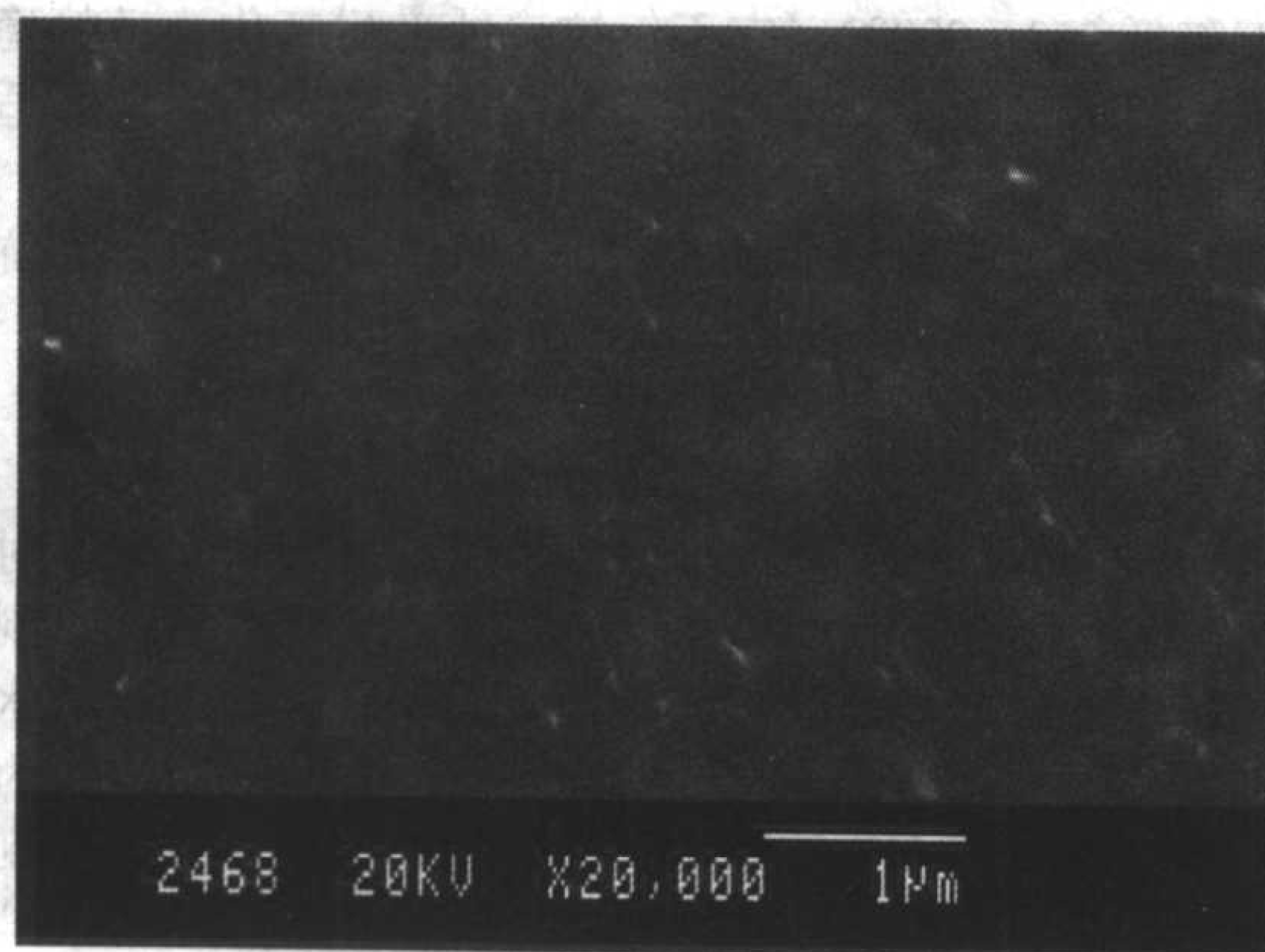
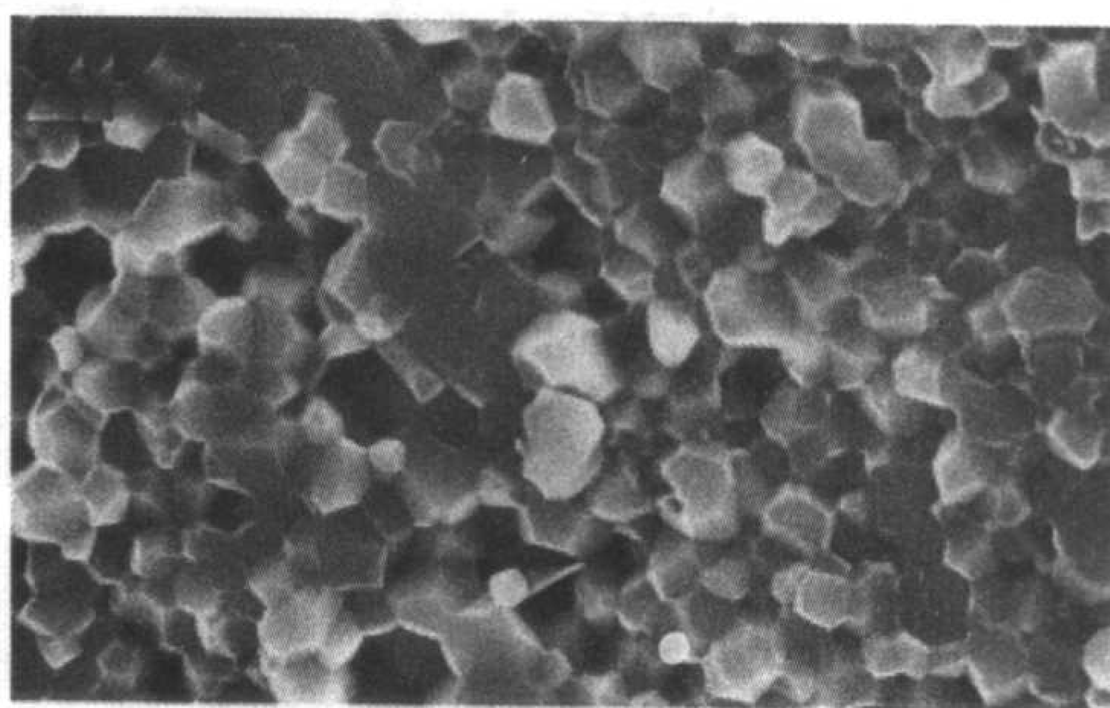
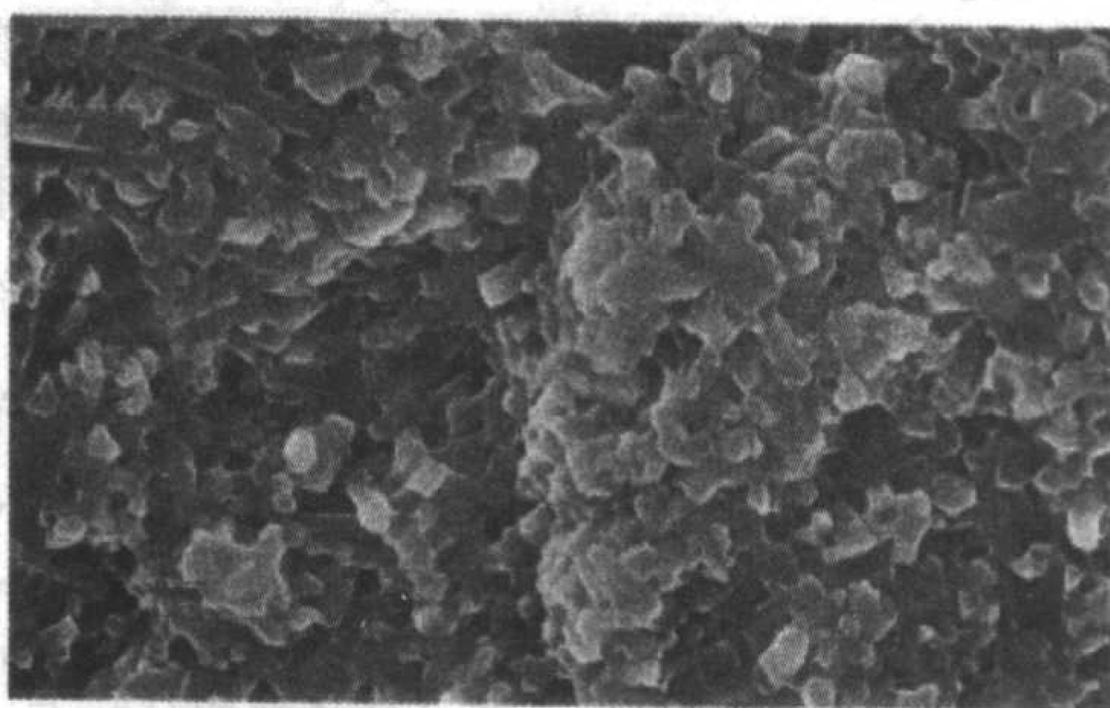


图 2.4-110　电火花烧结的 Dy-sialon（$m = 1.2$、$n = 0.6$）样品的背散射 SEM 照片

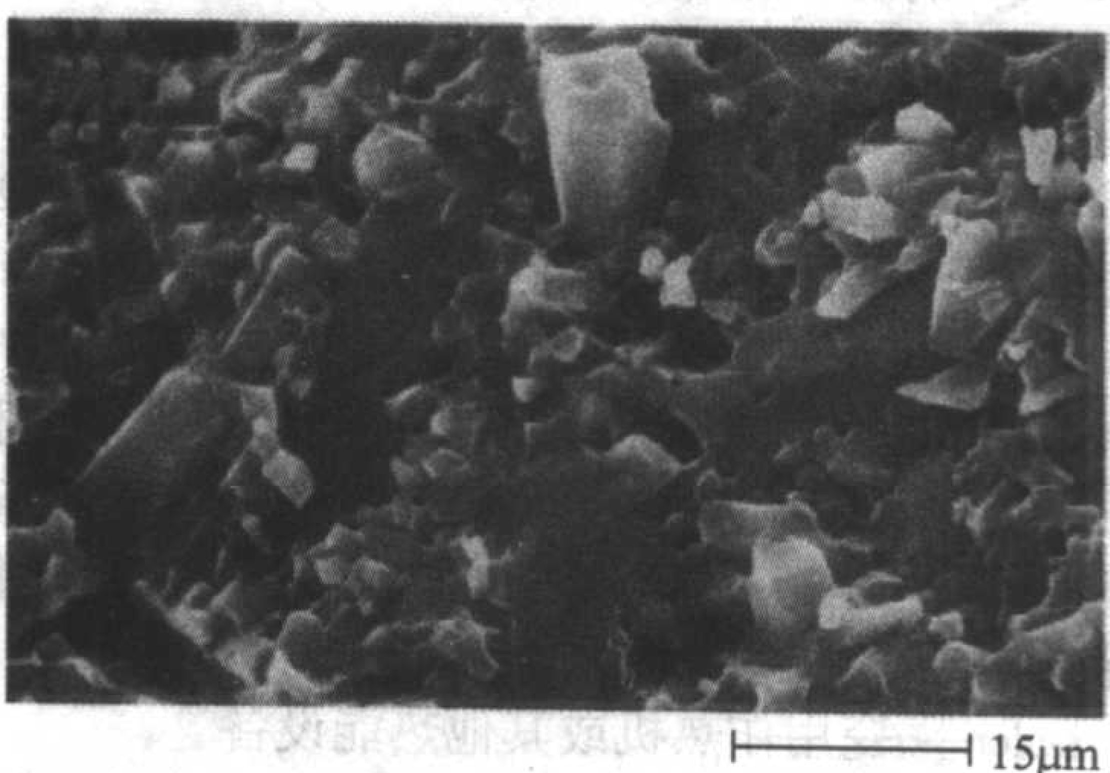
Mark I. Jones 等以 α-Si_3N_4、AlN 和 $(Y, Yb)_2O_3$ 为原料，采用电火花烧结技术，在 0～2 min、1 600～1 750℃真空状态下制备了完全致密的柱状样品。样品 A 按照通常的方程式的化学计量比来配比，而样品 B 和样品 C 的组成一样，两者与样品 A 的组成非常接近，只是氧含量从 5.1%（摩尔分数）提高到 7.0%（摩尔分数），因而 B 和 C 能生成约 3%（体积分数）的额外的液相和晶界玻璃相。图 2.4-111 所示为三个样品的断口形貌，样品 A 的晶粒为精细、等轴状；样品 B 为细的长柱状形貌，长径比约为 5；而更加粗的晶粒出现在样品 C 中。样品的显微结构可以通过烧结温度、升温速率和保温时间来调节。样品 B 和 C 的力学性能见表 2.4-25。等轴状样品 A 有最高的硬度，而样品由于形成了～3% 的玻璃相，所以硬度有所降低。随着长柱状晶粒尺寸的增加，材料的断裂韧度也随之增加，从约 2.5 MPa·$m^{1/2}$ 提高到粗长柱状晶粒的 5 MPa·$m^{1/2}$。



(a) 样品 A 等轴状结构



(b) 样品 B 细长柱状晶粒



(c) 样品 C 粗长柱状晶粒

图 2.4-111　电火花烧结的 Yb-α-sialon 的显微结构

表 2.4-25　SPS 烧结的 Yb-α-sialon 材料的组成、显微结构和力学性能

样品	整体化学组成	显微结构	维氏硬度 HV /10 GPa	断裂韧度 /MPa·$m^{1/2}$
A	$Yb_{0.350}Si_{9.75}Al_{2.25}O_{1.20}N_{14.80}$	等轴状细晶粒	21.2	2.3
B	$Y_{0.175}Yb_{0.175}Si_{9.75}Al_{2.25}O_{1.62}N_{14.38}$	长柱状细晶粒	18.2	3.7
C	$Y_{0.175}Yb_{0.175}Si_{9.75}Al_{2.25}O_{1.62}N_{14.38}$	长柱状粗晶粒	18.9	4.6

4.4　赛隆陶瓷的应用

sialon 陶瓷材料具有优异的化学稳定性、高硬度、高韧度及高温机械强度，这些综合性能优于大多数钢及合金，因而得到较为广泛的应用。由于不同 sialon 固溶体的性能不同，所以可根据实际应用的需要设计出相应的复相 sialon 陶瓷（图 2.4-112）。

（1）sialon 用于磨具材料

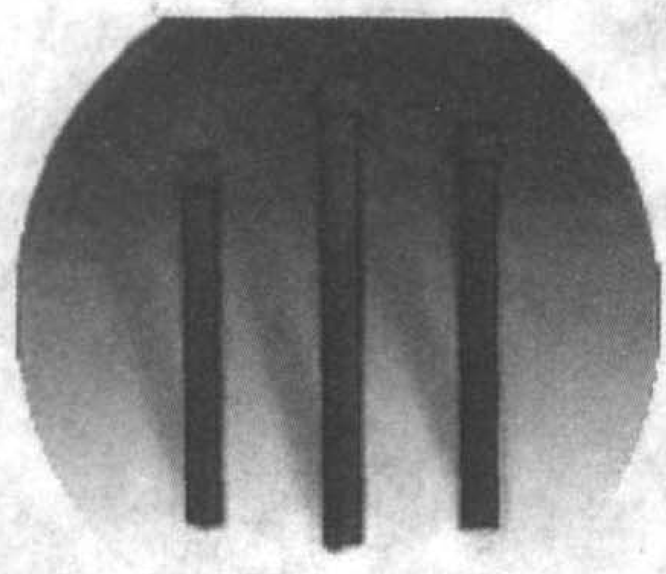


图 2.4-112 复相 sialon 陶瓷

sialon 陶瓷的硬度高，H_v10 可达 170～210 MPa，而且也具有一定的韧度，故 α-sialon 或（α+β）复相 sialon 在磨具材料的发展上愈来愈广泛，α-sialon 含量高的（α+β）-sialon 陶瓷特别适于制造各种球磨机、振动应用的研磨体、内衬、轴承等。

（2）sialon 用作金属压延或拉丝模

sialon 陶瓷在高温下化学性质稳定，与熔融金属间相容性好，可用作有色金属合金的压延或拉丝等成形模具，尤其适用铝、铜合金。由于陶瓷与金属之间的黏着倾向小，模具内表面与钢棒表面不易产生黏附，产品表面粗糙度大为降低，使用时模具内腔亦不需润滑剂，延长热挤压模具寿命将大大提高现代化热挤压设备的使用效率。sialon 陶瓷热挤压模比 3Cr2W8V 钢模的使用寿命提高 20 倍以上，比 YG8 硬质合金模具寿命提高 4 倍以上。

（3）sialon 用作金属切削刀具

sialon 陶瓷具有抗弯强度高、抗冲击韧度好、抗断裂韧度和抗热震性高等优点，如美国 Kennametal 公司的 sialon 牌号 KY3000，其成分为 Si_3N_4 77%、Al_2O_3 13%、Y_2O_3 10%，硬度为 1 800H_v，抗弯强度为 12 GPa，韧度高于其他陶瓷。美国 Greeleaf 公司研制的 Gem 4B 和瑞典 Sandvik 公司研制的 CC680 都是 sialon 陶瓷，已经成功地应用于铸铁、硬化钢及高温合金的高速、大进刀量切削。

（4）sialon 陶瓷用作热机或其他热能设备

sialon 陶瓷具有良好的抗热震性，比 Si_3N_4 陶瓷的热扩散系数小得多，因而它适于在温度变化范围较大的环境中工作，sialon 可用于制作引擎及透平材料、汽车发动机的针油阀和挺杆垫片及其他发动机部件。sialon-SiC 复合陶瓷可用作炼锌用转子（图 2.4-113）。

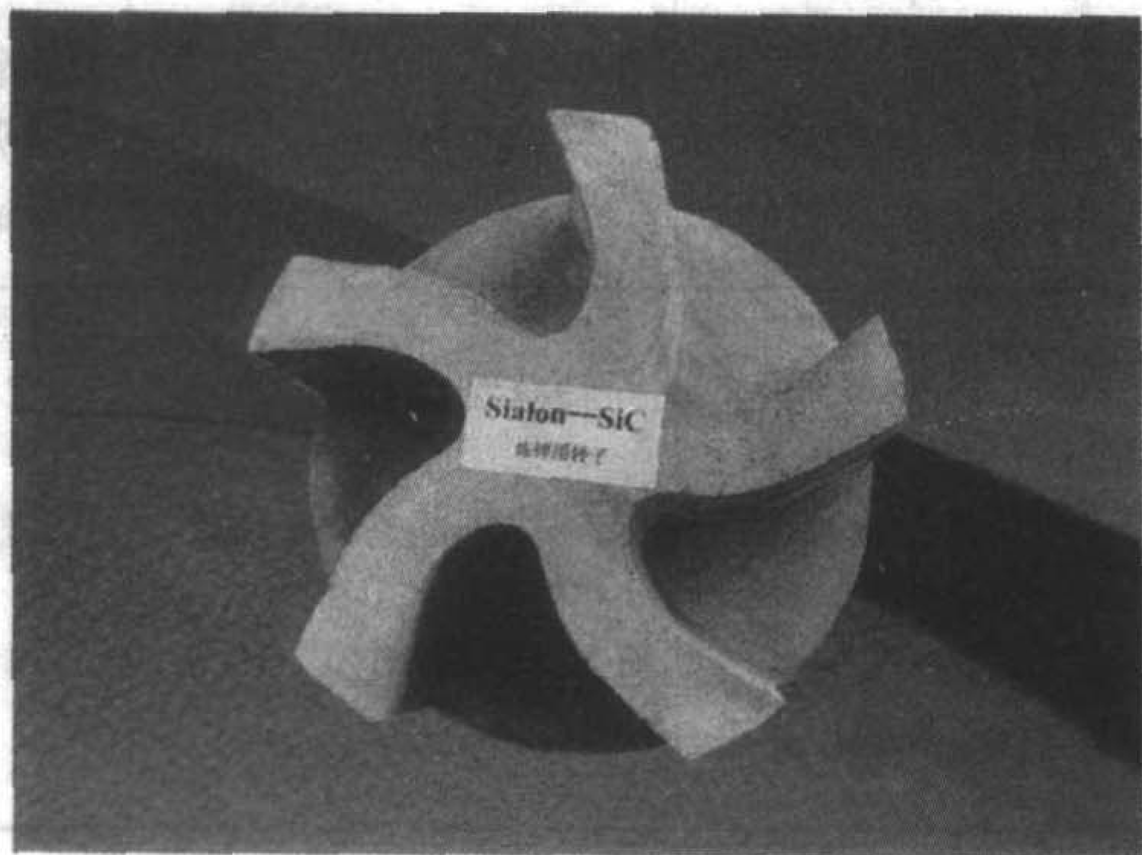


图 2.4-113 sialon-SiC 炼锌用转子

（5）sialon 用作耐火材料的结合剂

sialon 材料以其优越的综合性能，现已在高炉内衬、出铁沟、混铁炉（车）内衬以及铁水包、盛钢桶及滑动水口和热交换器构件等设备上得到广泛的应用。以 sialon 为主晶相的复合材料，如 sialon 复合的 SiC（图 2.4-114）、ZrO_2、BN 等综合了单相材料的优点，尤其在高温条件下其特点更为突出。由于它们耐高温、抗氧化、强度高、硬度大、抗热震性和抗侵蚀性优良，因而使用寿命长。

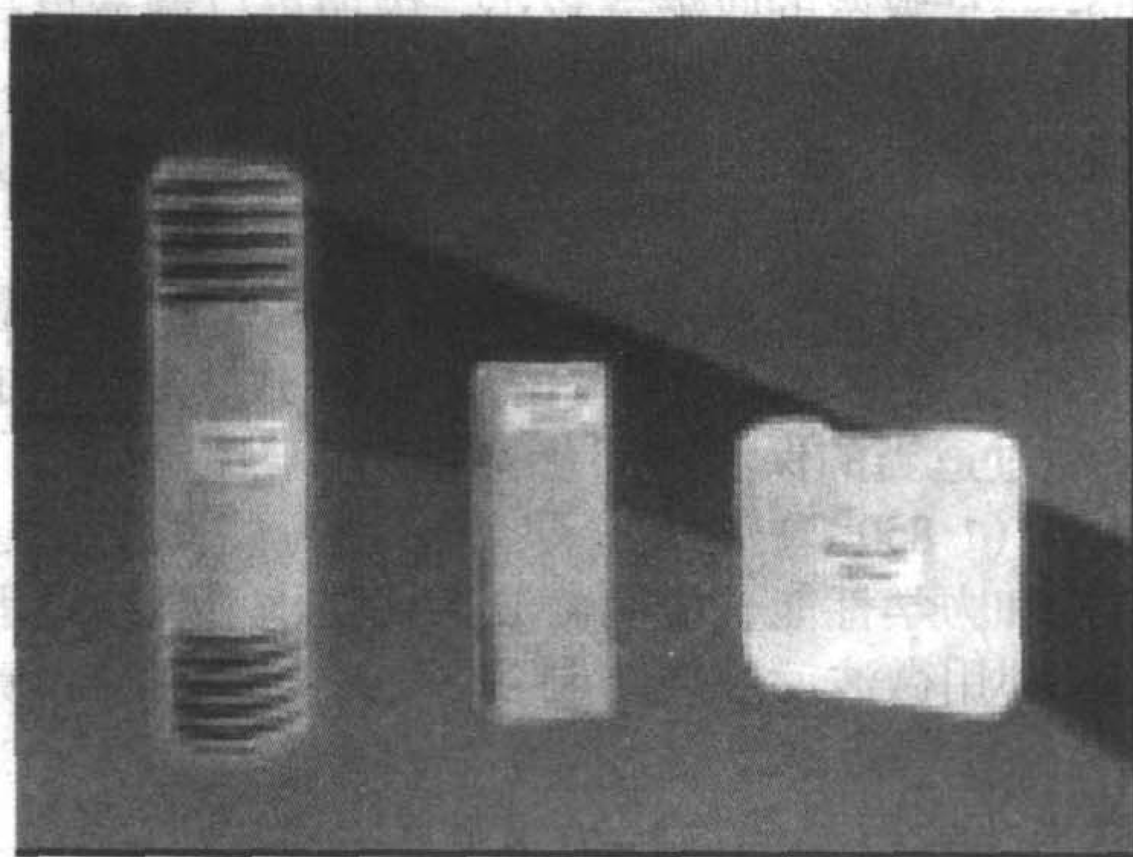


图 2.4-114 sialon-SiC 部件

1）sialon 结合 SiC 材料　sialon 结合 SiC 耐火材料，使 SiC 耐火材料的强度、抗氧化性、抗热冲击性和耐磨性都有了增强，并有良好的抗碱侵蚀性，在钢铁冶炼、化工机械及高级窑具材料领域有着广阔的发展前景。sialon 结合 SiC 砖可用于炼铁炉腰、炉腹和下部炉身，也可在高炉上用作低水泥浇铸料。sialon 结合 SiC 材料还适于用作轻薄新型窑具材料，从而达到降低窑具/制品比，降低能源消耗，提高产品质量和劳动生产率的目的。

2）sialon 结合 BN 及 sialon 结合刚玉材料　sialon 结合 BN 复合材料在 1 550℃以上具有良好的热稳定性，在 800℃以上具有良好的抗热震性，对熔融金属具有良好的抗侵蚀性，因此可用作高温结构材料。以 sialon 作结合剂能够使刚玉的烧结温度降低 250～300℃，它不仅抗侵蚀、耐氧化，且热稳定性明显改善，是冶金行业耐火材料中的首选物质，尤其适合于我国的国情。sialon 还可在喷射冶金炉中用作喷涂材料，如在镍基合金表面喷涂 sialon 材料，形成一惰性层，其抗侵蚀性能得到明显改善。

5 氮化铝陶瓷

自 1862 年 Geuther 首次合成氮化铝（AlN）以来，对其研究大致可分为三个阶段：20 世纪初，仅用作 Serpek 制氨法（铝矾土在氮气中与炭反应生成氮化铝，氮化铝再与水反应得到氨气）中固定氮的中间物质；50 年代后期，作为耐火材料用于铝及铝合金等的熔炼；随着非氧化物陶瓷受到重视，AlN 陶瓷也开始作为一种新材料进行研究。

20 世纪 90 年代以来，以微电子技术和信息技术为代表的高新技术发展非常迅猛，随着集成电路向超大规模发展，IC 芯片电路密度增加、功率提高、信号处理速度加快。除了满足集成电路基板材料的传统性能以外，IC 芯片对热导、介电常数、线胀系数等提出了更为严格的要求。在半导体芯片数量愈来愈多、布线和封装密度愈来愈高的功率电路中，电路密度和功能的不断提高已经导致电路工作温度不断上升，热效应显得更为严重。在基准温度（100℃）以上，工作温度每升高 25℃，电路的失效率就会增加 5～6 倍。统计性分析表明，电子产品失效原因中，55%是热，20%为振动，19%为湿度，6%为尘埃。虽然可以通过优化设计使热分布尽量合理、改善工艺消除热失配带来的影响，但这仅是在特定的元件和材料情况下改善热效应的辅助手段。要从根本上解决此问题，必须采用新材料，通过衬底进行散热是一种最好的处理方法，这是消除热效应的基础。为此，研究和生产高热导率衬底材料是解决电路尤其是高密度封装器件散热问题的最有效的途径。随着微电子技术的飞速发展，尤其是混合集成电路（HIC）和多芯片组件（MCM）对封装技术

提出了越来越高的要求，未来军事武器系统以及航空航天设备对新型高热导率封装材料与封装技术的需求十分迫切，从 80 年代开始，世界上许多发达国家都不惜斥巨资进行 AlN 高热导率材料的研究。

AlN 陶瓷是一种综合性能优良的新型陶瓷材料，具有优良的热传导性、可靠的电绝缘性、低的介电常数和介电损耗、无毒以及与硅（Si）和砷化镓（GaAs）相匹配的线胀系数等一系列优良特性，被认为是新一代理想的大规模集成电路、半导体模块电路和大功率器件的散热材料和封装材料，受到了国内外研究者的广泛重视。理论上讲，金刚石和立方氮化硼（cBN）作为高热导材料用于半导体基片和封装等要优于其他材料，但两者昂贵的价格限制了它们的应用。通常可用作基片的陶瓷材料主要包括氧化铝（Al_2O_3）、氧化铍（BeO）、碳化硅（SiC）和 AlN 等，Al_2O_3 陶瓷的热导率低，其线胀系数与 Si 不太匹配，不适合大功率应用；BeO 和 SiC 陶瓷虽然热导率都很高，但 BeO 有剧毒，大量吸入人体后会导致急性肺炎，长期吸入会引起慢性铍肺病，在工业生产中逐渐被停止使用，SiC 的介电强度较低，因而使用受到限制。AlN 理论上的热导率为 319W/（m·K），目前文献报道的单晶 AlN 的热导率最高为 285W/（m·K），工业上实际制备的多晶 AlN 的热导率也可达 100～260 W/(m·K)，该数值是传统基片材料 Al_2O_3 热导率的 5～10 倍，接近于 BeO 的热导率，而且与 BeO 相比，AlN 陶瓷的热导率随温度升高下降较少。AlN 禁带宽度（bond gap）为 6.2eV，显示出优良的电绝缘性，并且与 Si 的线胀系数比较匹配，特别是在 100～1 000 K 的温度范围内。可以看出，与其他几种陶瓷材料相比较，AlN 陶瓷的综合性能优良，非常适用于半导体基片和结构封装材料，在电子工业中的应用潜力非常大。

AlN 的导热性能受杂质含量和微观结构影响严重，而杂质含量和微观结构与制备工艺密不可分。与其他陶瓷材料制备工艺相同，AlN 陶瓷的制备包括粉体的合成、成形和烧结三个工艺过程，本节将叙述 AlN 陶瓷制备中的科学问题，包括 AlN 粉体的合成、成形工艺、烧结技术、获得高导热 AlN 陶瓷的途径、方法及 AlN 材料的应用。

5.1 氮化铝结构与特性

（1）晶体结构

AlN 为共价键化合物，具有稳定的六方结构（hAlN）和亚稳定的立方结构（cAlN），其中立方 AlN 有两类立方结构（$a=0.412$ nm 和 $a=0.791\ 3$ nm）（图 2.4-115 和图 2.4-116）。立方晶型只有在特殊条件下才能获得。由六方结构向立方结构（$a=0.412$ nm）的转变在室温下需要 22.9 GPa 以上的超高压，即使在 1 800 K 的高温，这一转变也需要 14～16.5 GPa 的高压，而 $a=0.791\ 3$ nm 的立方 AlN 则可在薄膜、苯热生长和其它特殊条件下获得。常见的 AlN 陶瓷均为六方纤锌矿结构，如图 2.4-117，其晶格常数为 $a=0.311\ 0$ nm，$c=0.497\ 8$ nm，Al 原子与相邻的 N 原子形成畸变的［AlN_4］四面体，沿 c 轴方向 Al-N 键长为 0.191 7 nm，另外三个方向的 Al-N 键长为 0.188 5 nm，空间群为 $P6_3mc$。

（2）物理化学性质和力学性能

晶格常数为 $a=0.412$ nm 的立方 AlN 比六方 AlN 具有更高的热导率（250～600 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$）、电阻率（$>10^{18}\ \Omega\cdot cm$）和维氏硬度（4 000～5 000）。

以亚稳态存在的立方 AlN 具有很高的硬度、弹性模量、耐磨性、抗氧化性以及高温稳定性等优良的综合力学性能，是一种理想的硬质薄膜材料。

六方 AlN 理论密度 3.26 g/cm^3。制品的密度与添加剂种类、加入量及制备工艺有关。纯 AlN 呈蓝白色，通常为灰色或灰白色，莫氏硬度 7～8，1 个大气压下不会熔化，在

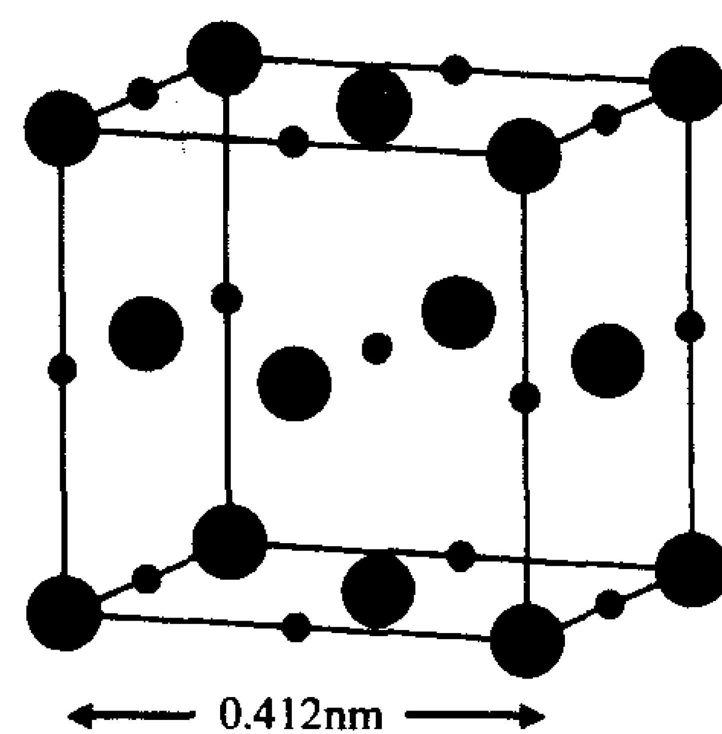


图 2.4-115 立方氮化铝（$a=0.412$ nm）晶体结构示意图

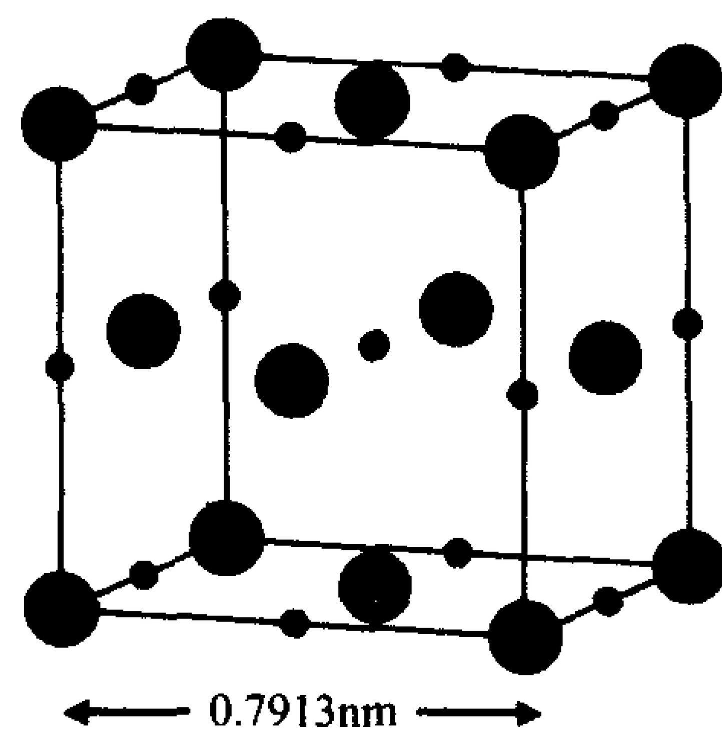


图 2.4-116 立方氮化铝（$a=0.791\ 3$ nm）晶体结构示意图

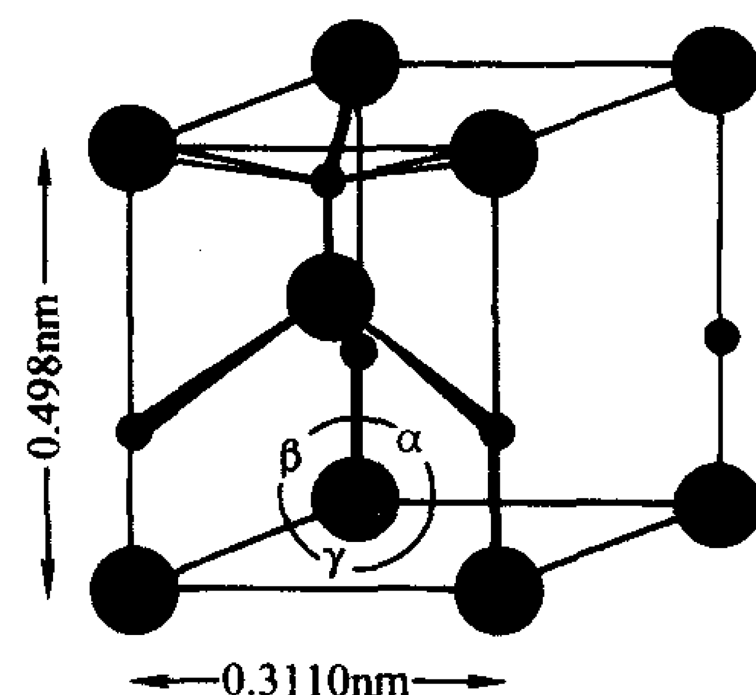


图 2.4-117 六方 2H 氮化铝结构示意图

2 200～2 250℃升华分解，在 2 000℃以内高温非氧化气氛中，稳定性很好，抗热震性也很好。AlN 陶瓷的高温（>800℃）抗氧化性差，在大气中易吸潮、水解等特性，应该引起人们重视。AlN 陶瓷的主要性能见表 2.4-26。AlN 与其他几种陶瓷材料性能的比较见表 2.4-27。

鉴于立方 AlN 研究尚不充分，有关它的研究和报道也比较少，在此就不再叙述，下面只介绍六方 AlN。

表 2.4-26 氮化铝的主要性能

性能		指标	备注
热学性能	热导率	理论值 319 W/(m·K)，实际产品接近 200 W/(m·K)	为 Al_2O_3 值的 5～10 倍
	线胀系数	$3.5\times10^{-6}\ K^{-1}$（室温～200℃）	与 Si（$3.4\times10^{-6}\ K^{-1}$）相近
电学性能	绝缘性能	能隙宽度 6.2 eV，室温电率 $>10^{16}\ \Omega\cdot cm$	良好绝缘体
	介电常数	8.0	与 Al_2O_3 相当
力学性能	室温力学性能	显微硬度：12 GPa；弹性模量：314 GPa；抗折强度：400～500 MPa	密度小，比强度高
	高温力学性能	1 300℃下降约 20%	

表 2.4-27 氮化铝与其他陶瓷材料的性能比较

性能	材料					
	AlN	Al_2O_3 (96%)	Al_2O_3 (99.5%)	BeO (99.5%)	SiC	堇青石
热导率(25℃) /W·(m·K)$^{-1}$	110 ~ 260	20 ~ 26	29 ~ 37	260 ~ 290	70 ~ 270	1 ~ 3.2
体电阻率(25℃) /Ω·cm	> 10^{14}	> 10^{14}	> 10^{14}	> 10^{14}	≥10^{11}	> 10^{14}
介电强度(25℃) /kV·mm^{-1}	14 ~ 27	14 ~ 24	15 ~ 36	10 ~ 43	1.0	5.5 ~ 10
介电常数(1 MHz, 25℃)/10^{-4}	8.0 ~ 9.2	8.9 ~ 10.2	9.7 ~ 10.5	6.5 ~ 7.0	40	4.1 ~ 5.4
介电损耗 (1 MHz, 25℃)	3 ~ 10	3 ~ 10	1	2 ~ 4	500	30 ~ 70
线胀系数 (25 ~ 300℃) /10^{-6} K^{-1}	3.8 ~ 4.4	6.4 ~ 7.2	6.6	7.2 ~ 8.0	3.7 ~ 3.8	1 ~ 3
抗弯强度(25℃) /MPa	275 ~ 500	200 ~ 400	420 ~ 500	170 ~ 270	440	100 ~ 110
密度 /g·cm^{-3}	3.25 ~ 3.30	3.70 ~ 3.75	3.86 ~ 3.92	2.85 ~ 2.92	3.2	2.0 ~ 2.9
最高使用温度 /℃	1 800 (无①)	1 500	1 600	1 700	1 900 (无①)	1 100

① 表示无氧化气氛。

5.2 氮化铝陶瓷制备技术

5.2.1 AlN 粉末制备

AlN 粉末的合成方法很多，研究得最多的有以下几种：直接氮化法；Al_2O_3 碳热还原氮化法；自蔓延高温合成法；等离子体合成法；化学气相沉积法（CVD）；气溶胶法。其中已经在工业上规模生产的主要是前三种方法。

(1) 直接氮化法

这是最早用来制备 AlN 粉末的方法。顾名思义，直接氮化法就是将 Al 粉在 N_2 中加热，直接将 Al 粉氮化为 AlN 粉末，反应温度一般在 800 ~ 1 200℃，化学反应式为



$$2Al(s) + N_2(g) \longrightarrow 2AlN(s) \qquad (2.4\text{-}1)$$

Al 粉直接氮化法的优点是原料丰富、工艺简单，但是该方法也存在着明显的缺点。首先，Al 在 660℃时开始熔化，反应虽在 580 ~ 600℃开始，但要在 1 000℃长期与氮作用才能完成，而 Al 氮化属强放热反应，因此 Al 粉在合成温度下易熔化，形成大的熔融“铝珠”，而此反应属气固扩散控制，这样就使 N_2 扩散困难，难以与 Al 反应充分，为此需控制升温速率，在 650℃和 1 000℃两个阶段要长期保温。随着反应的进行，Al 粉颗粒表面氮化后形成的 AlN 层也会阻碍 N_2 向颗粒中心扩散。其次，生成的 AlN 粉末容易自烧结，形成团聚，需要将生成的 AlN 粉末磨细，这样就延长了工艺周期，提高了生产成本，而且球磨粉碎过程中易带入杂质，影响 AlN 粉末的纯度，无法满足制备高性能 AlN 陶瓷对粉末的要求。

为了提高 Al 粉的转化率，需要延长氮化时间，但这样会造成产物晶粒粗大，质量稳定性差，因此有时加入碱金属或碱土金属氟化物（LiF、NaF 或 CaF_2）作催化剂。Komeya 等在直接氮化法中将锂（Li）、钙（Ca）、钇（Y）加入到 Al 粉中，结果发现，Li、Ca 可明显提高氮化速率，其中 Li 的作用最明显，主要原因是反应过程中 Li 与氧反应会形成中间化合物 $LiAlO_2$，该化合物在氮化反应产生的高温下气化，产生的气体从反应层逸出时会在产物表面形成一定量的气孔，使得 N_2 与 Al 粉反应接触面积增大，增加了 N_2 的扩散机会，N_2 能顺利通过已生成的 AlN 层进入内部与 Al 粉继续反应生成 AlN，从而提高了 Al 粉的转化率，反应结束后，氮化锂（Li_3N）和未反应的 Li 在氯气（Cl_2）中于 700℃下进行氯化，生成的氯化锂（LiCl）用碱或其他适当的溶剂从产物中浸出。

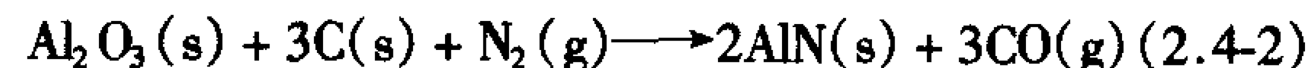
郑新和等利用 Lanxide 技术直接以 Al-Mg-Y 合成复合 AlN 粉体，一方面直接利用铝合金的氮化反应，避开了杂质氧源，因而能够合成低氧含量的 AlN 粉体；另一方面，在反应过程中一步合成了含烧结助剂的复合 AlN 粉体，可以省去后续的烧结助剂混合过程，这样既避免了混料过程中氧的带入，又实现了 AlN 粉体与烧结助剂均匀混合，有利于烧结工艺和 AlN 性能的提高。

针对直接氮化法产物易结块、反应不完全、AlN 粉粒径偏大的缺点，Kimura 等开发出一种悬浮氮化技术，Al 粉被氮气流朝上夹带快速（5 s 左右）通过高温（1 350 ~ 1 550℃）反应区，在其中被加热和氮化为粒径为 0.3 ~ 0.5 μm 的 AlN 粉。Weimer 对悬浮法做了进一步的改进，将 Al 粉用 AlN 稀释后，在朝下的氮气流夹带下通过高温反应区，接着进入流化床长时间氮化，这种改进使得氮化时可选用较粗的铝粉，降低了原料成本。该方法可同时实现 AlN 粉末连续生产的目的。

另外，在氮气中适当加入氨气（NH_3）或直接使用氨气作为氮源，利用两者化学键合强度的不同，不但可降低反应温度，而且还能减小 AlN 的颗粒尺寸。氮分子具有很高的化学键合强度，当氮被铝吸收时，由于氮不溶于铝，氮化速度只有在铝熔化的瞬间才能明显地增大，并生成很薄的致密 AlN 表层，而继续氮化则依靠氮通过该表层扩散来实现。但氨的情况不同，氨分子的化学键合强度要低于氮分子，当氨被铝吸收时，氨分子在较高的温度下分解成为 NH_2^- 和 NH^{2-}，并随后生成酰胺或酰亚胺，由于这些不稳定的中间产物的生成速度很快，并在高温下迅速蒸发，使得铝在极短的时间内完全转化为 AlN。

(2) 碳热还原法

碳热还原法（Serperk 法）是将 Al_2O_3 和炭的混合粉体在流动的氮气气氛中于 1 400 ~ 1 800℃的高温下发生还原氮化反应，首先是炭还原 Al_2O_3 生成气相中间产物 Al（g）和 AlO（g），然后再与氮气在流动状态下反应生成 AlN。反应式为



$$Al_2O_3(s) + 3C(s) + N_2(g) \longrightarrow 2AlN(s) + 3CO(g) \qquad (2.4\text{-}2)$$

炭的引入有多种方式，除了最常用的炭黑，还有甲烷、丙烷、丁烷等气态碳氢化合物；用液态的有机溶剂、热解树脂、蔗糖或葡萄糖作碳源，也能够使反应完全，并且碳含量也容易控制，而且比表面积越大，效果越好。蔗糖炭化后产生的炭与 AlN 粉末的物理接触面积较大，所以用接近 C/Al_2O_3 化学计量比时就能获得高质量的粉末，减少二次除碳的时间，节约了成本。除碳源以外，铝源也是影响碳热还原法的重要因素。在 α-Al_2O_3、γ-Al_2O_3、β-Al_2O_3、η-Al_2O_3、θ-Al_2O_3 等不同铝源中，γ-Al_2O_3 和炭的反应活性最好。蒋薪等发现活性炭和 $Al(OH)_3$ 有助于加快反应速率，提高产物的氮含量。何国新等认为采用铝炭混合凝胶细粉是改进碳热还原工艺的有效途径。在碳热还原法制备 AlN 粉体的工艺中，常加入 CaO、CaF_2、Y_2O_3 等作为催化剂。Komeya 等发现 CaF_2 是最有效的添加剂，可以把反应活化能从 250 kJ/mol 降

到190 kJ/mol，从而加速反应的进行。

另外，实现原料的充分分散与混合，可有效减少炭的用量，缩短二次除碳工艺的时间，降低成本，因此，均匀细分散的前驱体的制备已经成为碳热还原法合成AlN粉末的关键技术之一，越来越多的倾向是采用化学方法制备 Al_2O_3+C 的混合物。Pathak以硝酸铝、柠檬酸和 NH_4NO_3 为原料，利用化学自燃反应制取粒度细小、混合均匀的 Al_2O_3+C 的混合前驱物，该前驱物在1 200℃开始进行氮化反应，1 400℃时可完全转化成纳米级（<100 nm）的AlN粉。

碳热还原氮化法具有原料来源广、成本低廉（可以用比 Al_2O_3 成本更低的铝土矿作原料）、工艺过程简单、合成的产品具有粒度细小、分布均匀、纯度高、不易团聚、性能稳定、良好的成形、烧结性能的特点，并且能大批量生产，是一种较理想的工业化生产AlN粉末的方法。但该方法也存在不足，首先是 Al_2O_3 本身活性低，合成反应需要较高的温度和较长的反应时间，不仅导致了颗粒的长大，而且使C、O原子作为固溶物质进入AlN晶格造成氮含量下降；其次反应得到的AlN粉，其质量和氮化温度与原料的种类和性能密切相关，采用不同种类的原料，氮化温度相差可达200℃左右，同时需要在反应完成之后于600~900℃的干燥空气中除去过量的炭粉，使工艺复杂，增加了生产成本。为获得高纯度、细粒度的AlN粉末，一般选用纳米级的 Al_2O_3 和纳米级的炭黑作原料，而颗粒细小必然带来混合不均匀、难以压实、试样不易成形和成本升高等困难。因此采用碳热还原法制备的AlN粉通常价格较高，而且工艺稳定性差，这也成为制约该方法广泛推广应用的主要障碍。

（3）自蔓延高温合成法

自蔓延高温合成法是近年来发展起来的一种新型的AlN粉末制备方法，它充分利用了Al粉直接氮化为强放热反应的特点，首先将Al粉在高压氮气中被外界热源点燃后，利用Al与 N_2 之间的高化学反应热使反应自行维持下去，合成AlN，其实质是Al粉的直接氮化，但该方法不像直接氮化法那样需将铝粉加热至1 000℃以上长时间氮化，除引燃外无需外部热源，因而能耗低、设备简单、反应速度快、合成时间短、生产效率高、成本低，目前该方法已开始在工业生产中推广应用，氮含量可达33.5%左右。李劲风等在2.5 MPa的氮气压力下获得了氮化基本完全的AlN粉。Shyan-Lung-chung等以 NaN_3、NH_4Cl、NH_4F 为固态氮化剂，在较低氮气压力（0.5 MPa）下成功合成了氮化率大于99%的AlN粉末。Chang等使用叠氮化物自蔓延合成了AlN。Takashi等则用铝粉和石墨研磨后在空气中燃烧获得了AlN。

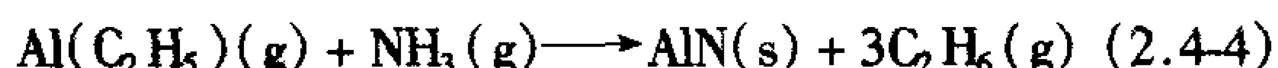
与直接氮化一样，由于Al的熔点低，在Al-N体系SHS反应的高温下，熔融的Al易发生团聚，阻碍 N_2 向粉末内部渗透，使得Al粉难以氮化完全。一般来说需在Al粉中加入一定量的AlN作为稀释剂来阻止熔融Al的团聚，改善 N_2 的渗透。由于反应速度极快，反应产物极易结块，反应不完全，难以一次性获得均匀、分散的疏松粉末。一般需要进行球磨加工来获得所需的一定粒径分布的AlN。一般所得粉体粒径小于10 μm，但粒径分布不均匀。

（4）化学气相沉积法

化学气相沉积法制取AlN粉末是基于铝的挥发性化合物与氨或氮气的化学反应并从气相中沉积AlN的方法。根据加热方式的不同，化学气相沉积法可分为等离子体化学气相沉积法、激光化学气相沉积法和热化学气相沉积法。按照铝源的不同，又可分为无机物（卤化铝）和有机物（烷基铝）化学气相沉积法。最常见的是用 $AlCl_3$ 或铝的金属有机化合物与氨在1 200~1 500℃的反应温度下经过下述两个气相反应过程合成AlN：



$$AlCl_3(g)+NH_3(g)\longrightarrow AlN(s)+3HCl(g) \quad (2.4\text{-}3)$$



$$Al(C_2H_5)(g)+NH_3(g)\longrightarrow AlN(s)+3C_2H_6(g) \quad (2.4\text{-}4)$$

对于采用无机铝（如 $AlCl_3$）为原料的化学气相沉积法，随着进料温度的不同，会在不同阶段产生不同的中间产物。在低温进料时，反应过程会产生 $AlCl_3\cdot NH_3$、$AlCl_2\cdot NH_2$、$AlCl\cdot NH$ 等中间加合物；而在高温进料时则不会出现，因此为了缩短工艺流程，可以直接采用多氨化合物直接反应生成AlN粉末。另外，从反应式中可以看到，在用无机铝反应时，会产生反应副产物HCl，因此对设备有腐蚀的负面作用，故产业化比较麻烦。当采用烷基铝代替无机铝时，反应过程简单，且不会产生HCl，生成的烷基会随着反应温度的升高而逐渐失去，因此所得的粉末纯度高、粒度细小均匀，是一种生产高质量AlN粉末的方法。

虽然采用化学气相沉积法制备AlN粉末易于实现工序连续化，生产出的AlN粉末具有高纯和粉末粒度、生产速度可控的特点，但该方法合成条件苛刻，合成的工艺复杂，生产效率不高，重现性差，要达到批量生产的程度，还需进一步研究，而且烷基铝的成本昂贵，合成粉末价格高，因此这种方法制备的AlN常用来测定它的各种物理常数，但目前无法适应工业大规模生产的要求。

（5）等离子化学合成法

等离子体法是使用直流电弧等离子发生器或高频等离子发生器，将Al粉输送到等离子火焰区内，在温度高达1万多摄氏度的火焰高温区内，粉末立即熔化挥发，与氮离子迅速化合成为AlN粉末的方法。在等离子发生器中几乎所有的颗粒都处在高能量状态，以高速度与氮气进行反应，因此该方法能有效地缩短反应时间，合成粒度细（30 nm）、比表面积大（60~100 m^2/g），无需球磨等二次加工工序，可以避免带入外来杂质，粉末质量高，具有良好的烧结活性，烧结温度可降低300℃，可制得非常致密的AlN陶瓷。但这种方法的不足之处是反应过程中会产生大量的水化盐酸气体，对设备有一定的腐蚀，同时对反应物的原料要求较高，所以制备成本十分昂贵。另外，等离子体法还存在效率低、反应不完全、产物含氧量高、收集率低等不足，目前仅用于实验室研究。

（6）有机盐裂解法

裂解法采用含铝和氮的有机化合物在高温下进行裂解，直接生成AlN。这一方法可采用烷基铝和氨气在1 000℃裂解反应，其反应过程如下。



$$R_3Al+NH_3\rightarrow R_3AlNH_3\rightarrow(R_2AlNH_2)_2\rightarrow(RAlNH)_x\rightarrow AlN \quad (2.4\text{-}5)$$

式中，R为烷基；R_3AlNH_3、$(R_2AlNH_2)_2$、$(RAlNH)_x$ 为中间加成过渡化合物。三甲基铝、三乙基铝、三丁基铝是常用的引进Al的有机金属盐，而烷基胺及其盐、芳香族胺、联胺及其盐类是常用的引进N的化合物。这种方法制备AlN不像等离子化学法那样间歇操作，可连续生产，制备的粉体纯度高、粒度小（比表面积为40~80 m^2/g），是一种较有发展前途的AlN制备方法。但烷基铝的原料十分昂贵，使其实用化受到限制。

（7）熔炼法

熔炼法是指在电弧放电蒸发铝锭或在高频场中于悬浮状态下进行熔炼来获得AlN的方法。电弧熔炼法的实质是，在两根电极之间并在过量的氮气压力下引燃电弧，铝在电弧中被雾化并与氮发生反应生成AlN。悬浮态熔炼法的实质是，铝粉在悬空中熔化并在熔体状态下被合成AlN，反应可在感应电炉中进行。悬浮态熔炼法虽然能制得高纯度、超细（小于10 nm）的AlN粉，但目前仅限于实验室应用。电弧熔炼法因产物球磨时易被污染和难以保证稳定的燃弧而未得到广

泛的应用。

(8) 高能球磨法

高能球磨法是20世纪60年代为研制氧化物弥散强化合金而发明的，随着研究的深入，高能球磨合成的材料范围逐渐扩大。Calka等在氮气中高能球磨铝粉，经600 h研磨直接合成了AlN粉末，生成率为88%。刘新宽等采用高能球磨法制得了Al_2O_3和炭粉均匀混合的纳米粉末，而后进行碳热还原，结果发现，反应温度显著降低，在低于1 100℃就开始反应，在1 350℃时AlN的生成率为90%。高能球磨法设备工艺简单，但生产效率低。

(9) 微波合成法

微波合成法目前只限于将微波加热应用于直接氮化法和碳热还原反应来制造AlN。微波加热与常规加热有着不同的加热机理，微波加热具有高效、省时、均匀、选择性吸收、节能以及无污染等特点，可在短时间内、低温度下合成纯度高、粒度细的AlN粉末。戴长虹等在1 600℃、0.2 MPa氮气压力的条件下，仅用20 min，合成出纯度为98%的AlN粉末，实现了快速节能的目的。

(10) 水热或氨热合成法

李凯等利用水引发固相反应方法合成了11 nm的氮化铝粉；许燕萍等采用金属铝为前驱物，在450℃的氨热条件下，获得了平均粒度为32 nm的纤锌矿结构的AlN，该AlN中存在蓝光发光带。

除上述方法外，AlN粉末的制备方法还有硫化铝与氨气或氧化铝与氮化硼的置换法等，但目前还处于实验阶段。表2.4-28显示了不同制备工艺获得的AlN粉末的特性。图2.4-118所示为燃烧合成AlN粉末的形貌图。

表2.4-28 不同制备工艺获得的氮化铝粉末的性能

制法	种类	粒径/μm	成分/%					
			Al	N	O	Si	Fe	C
直接氮化	A	4.5	>64.5	>31.5	≤2.5	≤0.2	≤0.4	
	B	4.3		33.0	0.5	0.07	0.05	0.07
	C	1.1		32.9	2.0	0.1	0.06	
	D	1.1		33.2	1.1	0.035	0.01	
	E	1.6		33.3	1.1	46×10^{-4}	57×10^{-4}	
还原法	F	0.6		33.8	1.0	$\leqslant15\times10^{-4}$	$\leqslant10\times10^{-4}$	630×10^{-4}
	G	3.5			0.04	$\leqslant90\times10^{-4}$	$\leqslant10\times10^{-4}$	≤0.1
	H	0.7		33.3	1.5	8×10^{-4}	3×10^{-4}	0.06

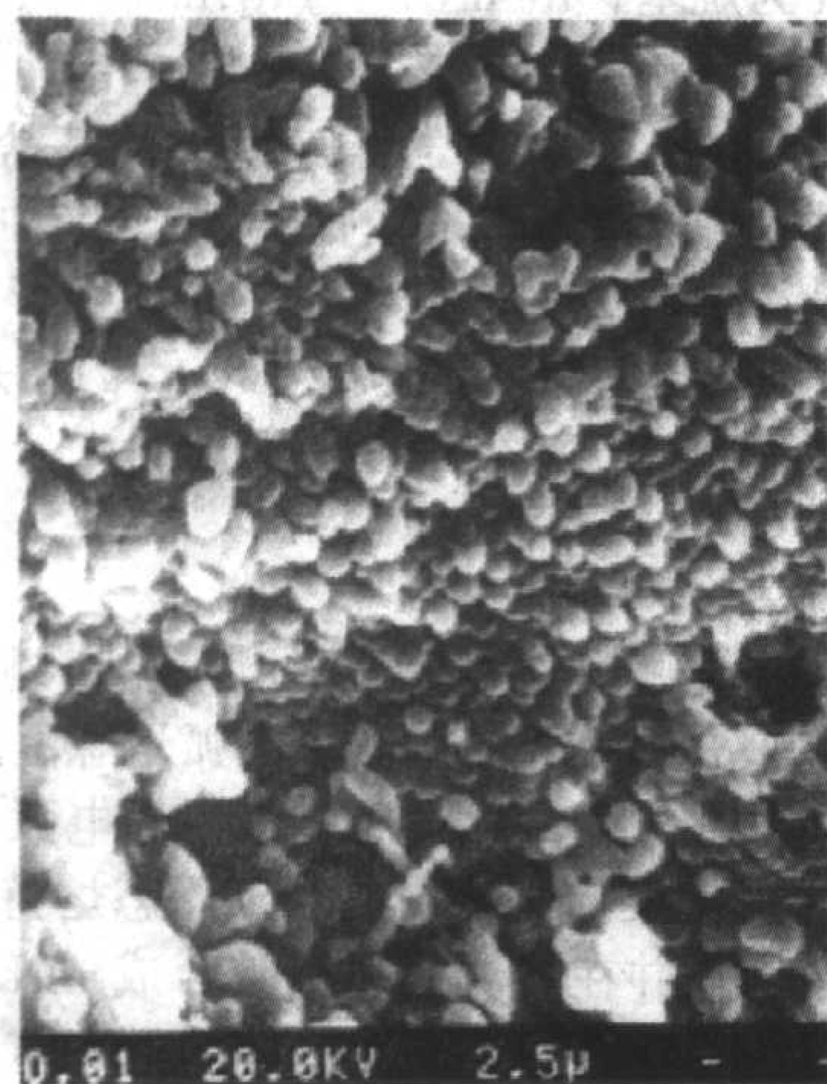
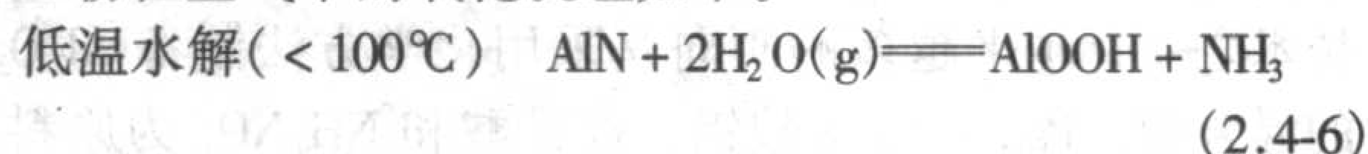


图2.4-118 燃烧合成AlN粉末的形貌

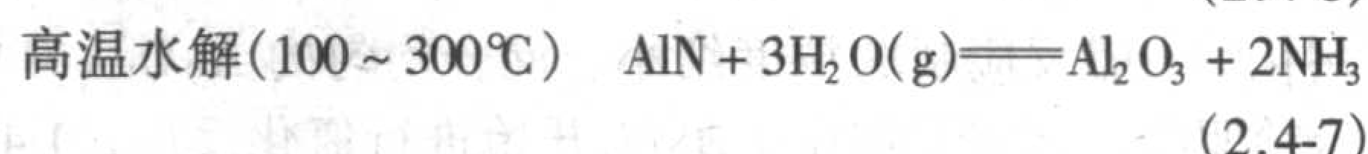
5.2.2 AlN粉末的处理和成形

(1) AlN粉末的处理

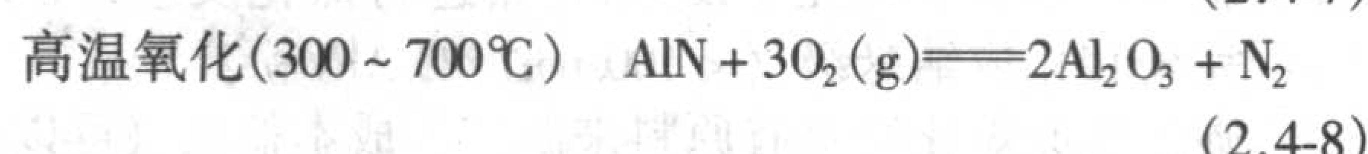
有许多文献报道了AlN粉与水和氧的反应。Bachelard认为AlN粉在空气中的氧化机理如下。



低温水解(<100℃) $AlN+2H_2O(g)=AlOOH+NH_3$ (2.4-6)

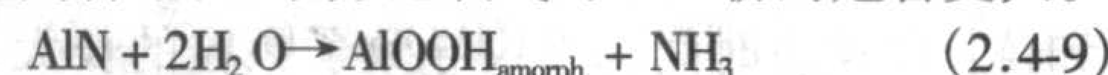


高温水解(100~300℃) $AlN+3H_2O(g)=Al_2O_3+2NH_3$ (2.4-7)

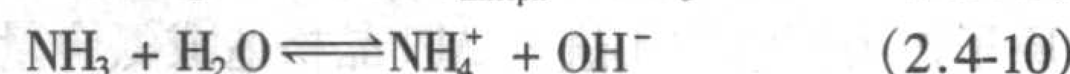


高温氧化(300~700℃) $AlN+3O_2(g)=2Al_2O_3+N_2$ (2.4-8)

AlN与水反应后，表面生成一层非晶AlOOH($AlOOH_{amorph}$)或晶相Al(OH)$_3$，该化学反应式为式(2.4-9)~式(2.4-11)，次表面是一层组成大致为$AlO_{0.5}N_{0.6}$的化合物，中心是AlN核，而这些表面层化合物呈多孔状，反应不会受到抑制，所以水分比氧气对AlN粉的危害更大。



$$AlN+2H_2O\rightarrow AlOOH_{amorph}+NH_3 \quad (2.4\text{-}9)$$



$$NH_3+H_2O\rightleftharpoons NH_4^++OH^- \quad (2.4\text{-}10)$$



$$AlOOH_{amorph}+H_2O\rightarrow Al(OH)_3 \quad (2.4\text{-}11)$$

Kim认为在温度低于1 200℃时的潮湿空气中，AlN的氧化增重是线性的。Sato通过对AlN在潮湿氮气中的氧化行为的研究，也得出类似的结论，并认为这是由于在此温度下生成的Al_2O_3膜有较高的孔隙率的缘故，因而不具有保护性。当温度超过1 350℃时，Al_2O_3膜的致密性提高，使得AlN的氧化增重呈抛物线型。另外，AlN的氧化增重强烈地依赖于水蒸气分压说明水在AlN氧化过程中扮演着重要的角色（催化作用）。

由于AlN粉易与空气中的水分及氧发生反应，使得含氧量升高，而氧对AlN的导热性能极为有害，为了防止AlN粉在储运和使用过程中发生水解或氧化，必须对AlN粉采取保护措施。为此，国内外研究者对AlN粉末表面进行了分析，相继开发了AlN粉体的表面抗水化处理工艺，通过在AlN粒子的表面施加耐水保护膜，从而可减少它的水化。由式(2.4-10)可以看出，AlN与水作用生成OH^-，使溶液呈碱性，所以可用溶液的pH值来定性检测AlN粉的氧化程度（见图2.4-119）。采用自蔓延高温合成技术制备的AlN粉体，经过抗水化处理后，抗水性AlN在热水中尚有极强的稳定性，AlN的氧化被有效地抑制了。该过程成本低，能大批量生产，而且基本不影响粉末的可烧结性和热导率。表面处理的结果使粉末对环境不敏感，改进了以往AlN基片的成形过程中需用有机溶剂的做法，并可以用水加工和进行喷雾干燥，降低了成本，避免了环境污染等问题的产生，而且克服了因有机溶剂的局限性而造成成形方法的限制。

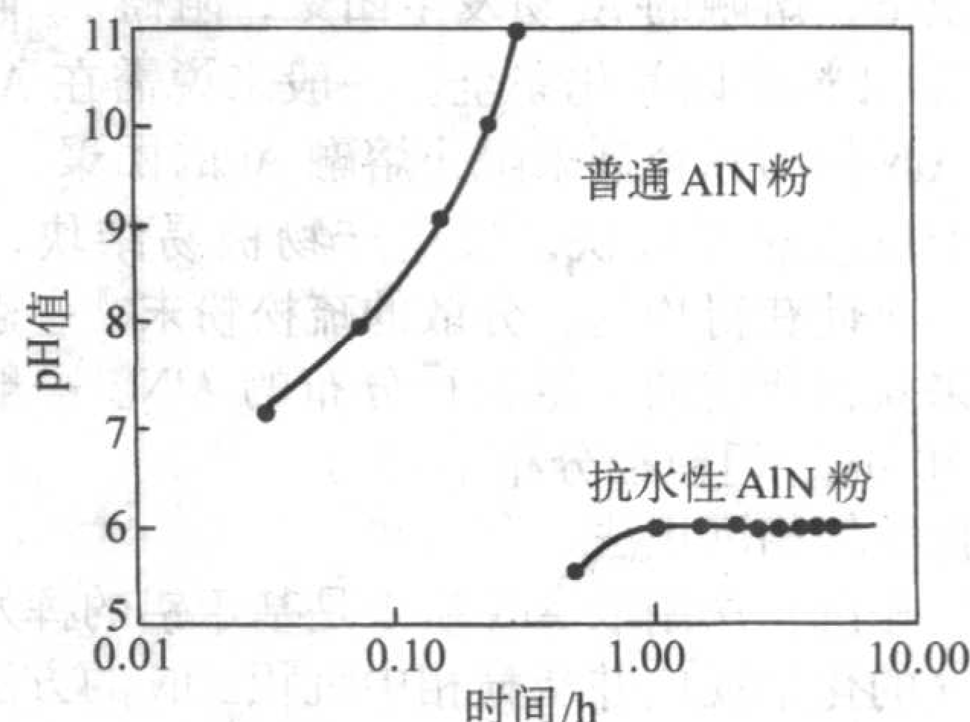


图2.4-119 抗水性AlN粉与普通AlN粉在80℃水中pH值随时间的变化

(2) 粉末的成形

AlN粉末的成形工艺有多种，传统的成形工艺诸如模压、热压、等静压等均适用。由于AlN粉末的亲水性强，为

了减少 AlN 的氧化，成形过程中应尽量避免与水接触。模压法一般用来制备形状简单的平板状产品，具有投资少、工艺简单、产品成品率高、浪费小、产量高等特点。另外，热压、等静压虽然适用于制备高性能的块状 AlN 陶瓷材料，但其成本高、生产效率低，无法满足电子工业对 AlN 陶瓷基片用量日益增加的需求。为了解决这一问题，近年来人们研究采用流延法（tape-casting）来成形 AlN 陶瓷基片，由于流延法成形具有可连续操作、生产效率高、易于实现生产的连续化和自动化的优点，且可改善产品质量、降低成本，基片的厚度可以薄至 10 μm 以下、厚至 1 mm 以上，适用于制备大面积 AlN 基片和多层 AlN 基片，因此流延法已成为电子工业用 AlN 陶瓷主要的成形工艺。目前采用流延法成形的 AlN 陶瓷的热导率已达 130 W/(m·K)。

针对模压、热压、流延法只适宜成形片状材料、无法满足 AlN 陶瓷复杂形状的成形问题。为了充分发挥 AlN 陶瓷的性能优势，拓宽其应用范围，国内外已有研究者开始研究 AlN 陶瓷的粉末注射成形（powder injection molding，PIM）工艺，它不仅能满足复杂形状零部件成形、产品尺寸精度高、无需或只需少量机械加工的要求，而且易于实现机械自动化的特点，同时具有低成本、低能耗以及产品组织均匀、性能优良的优点，为 AlN 陶瓷的性能与应用找到了一个很好的结合点。

5.2.3 氮化铝陶瓷的制备技术

AlN 属共价键化合物，熔点高，自扩散系数小，有限的原子运动限制了纯 AlN 在常规温度下的完全烧结，因此纯净的 AlN 粉末在通常的烧结温度下很难烧结致密，而致密度不高的材料很难具有较高的热导率。通过使用超细粉、引入烧结助剂和采用不同的烧结手段可获得致密的高性能 AlN 陶瓷。

AlN 陶瓷的烧结工艺主要为反应烧结、常压烧结、热压烧结和热等静压烧结等，其中热压烧结和热等静压烧结适用于高性能的块体 AlN 陶瓷的制备，但产品的外形不能太复杂，而且制作成本也较高，另外对 AlN 流延基片与金属浆料的多层共烧有很大的局限性，难以用于电子封装技术，而常压烧结的优点是产品外形的复杂程度不受限制，且制作成本较低，有可能获得低成本高性能的 AlN 陶瓷，因此为国内外众多研究者和厂家所采用。

反应烧结为早期 AlN 陶瓷的烧结所用，首先将一定量的 AlN 与 Al 粉按不同比例混合，加压成形，在 500～1 400℃之间于 N_2 中烧结，利用 Al 与 N_2 的放热反应（$\Delta H_{298} = -76.4$ kcal·mol^{-1}）使反应在整个成形体内自发连锁进行，温度瞬时上升，一方面成形体各部分 Al 与 N_2 的反应生成 AlN，并与邻近 AlN 颗粒经固相反应，扩散而烧结在一起；另一方面，温度升高超过 Al 的熔点，使 Al 粉熔融在一起，增大了其表面积，使氮化反应难以继续。为此，必须降低 Al 粉在混合体中的比例，一般将 Al 的最大添加量控制在 20%。尽管如此，反应烧结法仍难以得到致密的烧结体，常被用来制造坩埚等耐腐蚀、高强度的制品，但不适合制造高热导基片基板。

对于无添加剂的常压烧结，尽管制备的 AlN 陶瓷杂质和晶界相很少，但即使提高制品的烧成温度，制品仍不能很好地烧结，因此制品的力学性能很差，热导率也很低。采用热压烧结无添加剂 AlN 陶瓷，可以有力地促进制品的致密化，使体积密度达到理论密度的 95% 以上，但制品的热导率仍很不理想。为了能够以较低的成本制备出高性能的 AlN 陶瓷，目前采用最多的仍为添加烧结助剂的常压烧结。在 AlN 粉末烧结体系中加入稀土金属的氧化物和碱土金属的氧化物如 CaO、Y_2O_3 等，能有效促进 AlN 粉末的烧结，有助于提高烧结产品热导率。Hirano 在 1 900℃，将没有添加任何烧结助剂的 AlN 粉末保温 8 h，制得了致密的 AlN 陶瓷，但其热导率仅为 114 W·m^{-1}·K^{-1}，添加 4% 的 Y_2O_3 作为烧结助剂后，在相同的烧结条件下，制备出的 AlN 陶瓷的热导率提高到 218 W·m^{-1}·K^{-1}，其主要原因是 Y_2O_3 促进致密化和纯化晶格作用的结果。

随着陶瓷烧结技术的发展，一些新的烧结方法如电火花烧结、微波烧结也开始用于 AlN 陶瓷烧结中。Groza 等利用等离子活化烧结技术在 1 730℃、50 MPa 的条件下，只用 5 min 便烧结出相对密度为 99.3% 的陶瓷材料，由于烧结时间短，材料晶粒细小，平均约为 0.77 μm；徐耕夫等以 3% Y_2O_3 为烧结助剂，采用微波烧结技术将 AlN 陶瓷样坯于 1 600℃ 下保温 4 min，样品晶粒细小，结构均匀，可达 98.7% 的理论密度。此外，吴音等采用冲击波处理后的 AlN 粉末进行烧结；郑永挺等采用超高压下的自蔓延高温合成技术一步获得 AlN 陶瓷烧结体。李丹等采用制备金刚石的两面顶技术，低温超高压下烧结 AlN 陶瓷，添加 Y_2O_3 的 AlN 陶瓷热导率可达到 130 W·m^{-1}·K^{-1}。

5.3 影响氮化铝陶瓷热导率的因素及改善氮化铝热导率的途径

（1）声子导热机制

对于绝缘非磁性陶瓷，热传导主要是晶格间非谐振作用产生的声子传导，声子在电子绝缘陶瓷材料的导热过程中扮演着重要作用。热导率由下式表示：

$$\kappa = \frac{1}{3}\int_0 \omega_0 C(\omega) v\lambda(\omega) d\omega \qquad (2.4\text{-}12)$$

式中，C 为单位体积声子的热容；v 为声子运动的速度（即晶体内传播的声速）；λ 为声子平均自由程；ω 为声子振动频率；ω_0 为德拜（Debye）振动频率。

对于一定物质，v 为常数，在低温下（约 10 K 以下）热容 C 随温度 T^3 趋向于零，在超过德拜温度 Q_D(AlN 为 950 K) 的高温下，C 接近于恒量 $3NK_B$（K_B：波尔兹曼常数；N：阿伏伽德罗常数）。因而，热导率 κ 在低温下取决于热容；而在德拜温度以上的高温下，则受与温度成反比的声子平均自由程支配。在 10K 至德拜温度之间，温度是影响热导率的重要因素。由此可见，影响热导率的因素除温度（AlN 陶瓷的热导率与温度的关系见图 2.4-120）以外，主要由声子平均自由程决定，声子平均自由程愈长，导热率愈高；自由程的大小由声子的碰撞或散射决定。

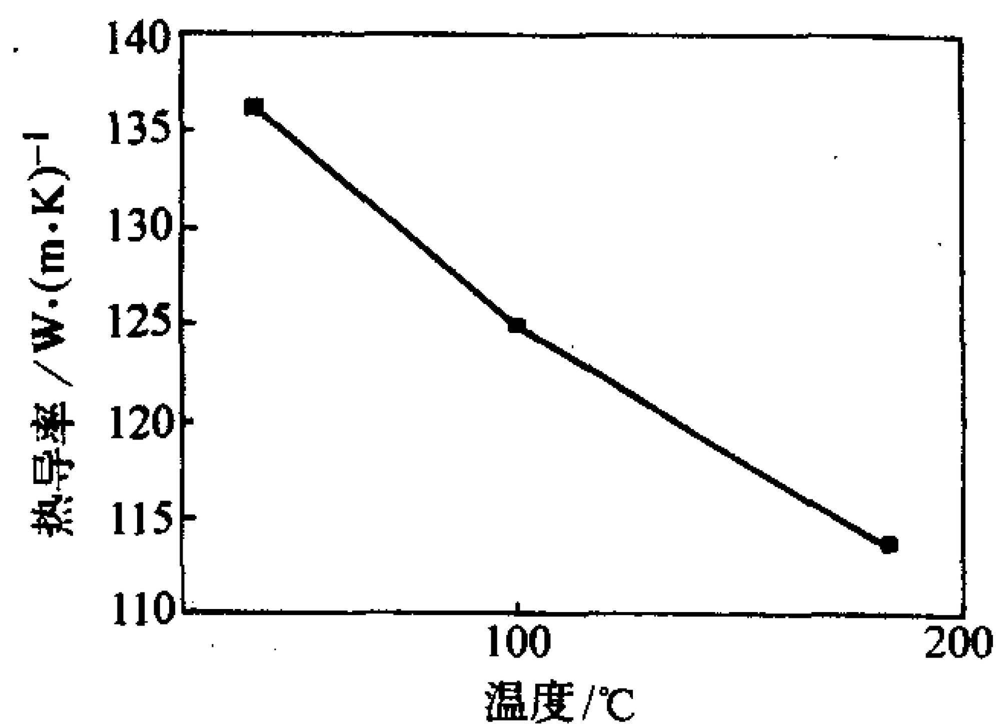


图 2.4-120 温度对 AlN 陶瓷热导率的影响

（2）固体结构对热传导的影响

1）晶体结构 晶体结构对热传导的影响主要由晶格振动偏离谐振程度而定。单质的热导率最大，形成化合物后，则随组分原子量差别增加而降低。

2）晶向 晶向不同，热导率不同。层状结构的石墨，沿层面方向比垂直方向热导率大 4 倍。BN 也一样，因而在空间技术中用它们作屏蔽材料。

3）固溶体 若晶体是置换型固溶体，晶体结构的规则性破坏，引起声子散射，平均自由程减少，造成热导率下降。

4）非晶质结构 非晶质结构由于无序性，它的声子平均自由程达到原子间距数量级，自由程与温度无关。因此，玻璃的热导率比晶体低。

陶瓷材料是微小结晶的集合体，根据声子导热理论，造成热导率下降主要因素为杂质、结晶完整性和微结构组成。影响热传导的声子散射主要有以下四种：一，声子碰撞过程。声子相互碰撞散射产生的热阻是晶体中热阻的主要来源，高于德拜温度时更为显著。二，点缺陷引起的声子散射。尤其是在结晶粒子中固溶微量杂质，会引起热导率的显著降低。大晶粒对热传导有益，但是晶粒尺寸过大则会造成抗弯强度下降。气孔和析出异相也对热传导有害。点缺陷引起的热阻变化与温度无关。三，晶界散射。四，位错引起的声子散射。

由此可见，高热导陶瓷材料应具备以下条件：结晶结构简单；原子种类少；原子或离子半径相近；原子量小；原子间结合力大；气孔率低；杂质含量少。这是一些高热导无机非金属材料（如金刚石、BN、SiC、BeO、AlN）所共有的晶体结构特征。

（3）影响氮化铝陶瓷热导率的因素

在热传输过程中，晶体中的缺陷、晶界、界面、孔洞、电子以及声子自身都会产生声子散射。如果声子主要在晶界处散射，声子平均自由程一定与晶粒尺寸相近。通常声子平均自由程为10～30 nm，远小于晶粒尺寸，因此粒径一般对AlN的热传导没有影响。另外，AlN晶界的厚度一般仅2 nm，远小于声子平均自由程，不足以使声子散射一次，所以晶界的声子散射不是热导率的主要控制机制。而AlN为共价键化合物，晶体中没有自由电子，即不存在电子散射。由此可见，热导率主要由晶体缺陷和声子自身对声子的散射控制。

但在含有杂质的晶体中，λ 取决于声子-杂质交互作用过程。杂质对声子的散射截面 Γ（scattering cross section）可由下式计算：

$$\Gamma = X_S(1-X_S)[(\Delta M/M)^2 + \varepsilon(\Delta\delta/\delta)^2] \quad (2.4\text{-}13)$$

式中，X_S 为溶质原子浓度；M 为原子量；ε 为无量纲参数；δ 为杂质浓度；$\Delta M/M$、$\Delta\delta/\delta$ 分别为质量和应变错配度。Abeles认为，在中温范围内，强烈的声子-缺陷存在的情况下，热导率 κ 可以表示为

$$\kappa = 1/[A(\Gamma T)^{1/2} + BT] \quad (2.4\text{-}14)$$

式中，A 和 B 是与温度基本上无关的常数项；T 是热导测试的温度。由式（2.4-14）可知，等温情况下，热导率 κ 与由杂质引起的声子的散射截面 Γ 成反比。只有在很高的温度下，$\kappa \propto T^{-1}$，声子-缺陷相互作用几乎对热导率没有影响。在较低温度及中温时，$A(\Gamma T)^{1/2} \gg BT$，$\kappa \propto T^{-0.5}$，热导率取决于声子-缺陷的相互作用，并随杂质浓度的增加而降低。另外，对于给定的杂质浓度，Γ 值较大的杂质对 κ 的影响较为显著。

AlN理论上的热导率为319 W/（m·K），实际烧结的多晶AlN的热导率可以在10～260 W/（m·K）大范围内变化，这主要是因为多晶陶瓷中杂质和晶格缺陷使声子散射，从而降低了热导率。影响AlN陶瓷热导率的因素是AlN晶格的氧含量及其他杂质元素含量、AlN陶瓷的密度、显微结构、粉体纯度等，其中氧含量是主要因素。具体影响如下。

1）微观结构缺陷对热导率的影响 影响AlN导热性能的微观结构因素均与平均自由程有关，这些结构缺陷可分为两大类，第一类是AlN晶粒内部缺陷，如晶格畸变、空位、位错、层错、反相畴界等晶格缺陷和晶内析出物、固溶体、气泡等晶粒缺陷；另一类是晶界缺陷，包括晶界状态、晶界第二相、气孔及玻璃相等。

① 晶格缺陷对热导率的影响 在影响AlN陶瓷热导率的诸因素中，结构缺陷是主要影响因素。室温条件下影响热导率的最大因素是氧。由于AlN对氧有强烈的亲和力，AlN颗粒表面往往有 Al_2O_3 层或晶粒内固溶有 Al_2O_3。部分氧会固溶入AlN的点阵中，从而形成铝空位，图2.4-121说明了铝空位的形成：



$$Al_2O_3 \longrightarrow 2Al + 3O_N + V_{Al} \quad (2.4\text{-}15)$$

式中，V_{Al} 代表铝离子空位。氧将Al-N四面体中的氮原子置换（固溶界限约为0.5%），并生成一个Al空位使价荷平衡。由于Al的原子量为27，空位为0，则 $\Delta M/M = -1.0$，V_{Al} 空位有很大的 Γ 值；而对于 O_N 缺陷，$\Delta M/M = 0.14$，Γ 值较小。由此可见，由于铝空位散射声子，必在晶格内产生相当大的非简谐性，使声子散射截面增大，降低了声子的平均自由程，从而导致热导率下降。

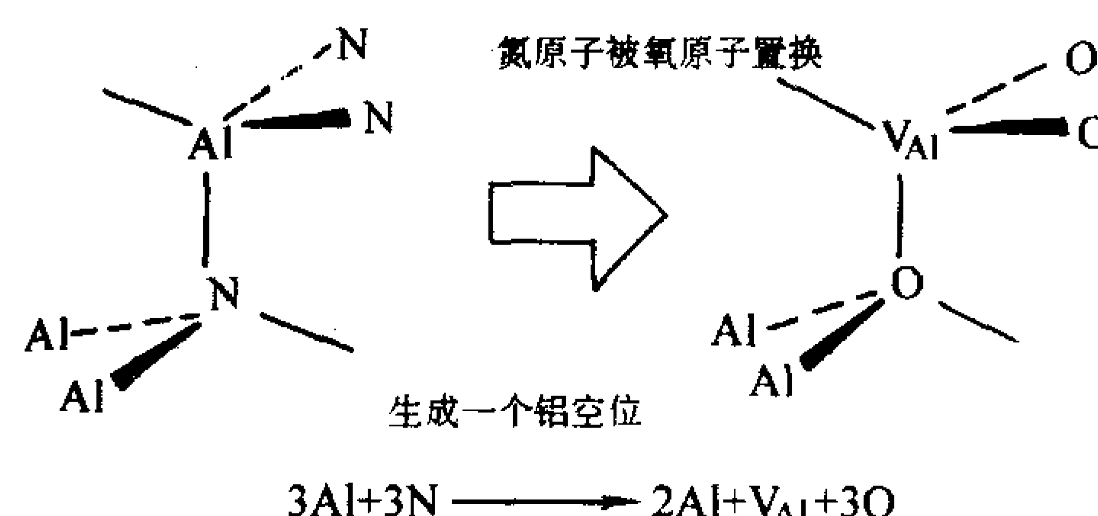


图2.4-121 AlN晶格中氧原子置换过程示意图

由于Al—O（0.175 nm）键长和Al—N（0.189 nm）键长不同，所以引起晶胞体积变化，Slack用XRD测定的晶胞参数随氧含量变化的结果支持了这一模型，发现氧杂质造成晶胞参数各向异性减小，随氧含量增加，c 轴缩短，而 c/a 比值相对不变，而且用Abeles拓展的填隙杂质方法模拟的结果与观察的作为氧含量函数的热阻变化趋势是一致的。

Harris等认为AlN晶格中的缺陷与氧的浓度有关：当[O]＜0.75%（原子分数）时，O均匀分布于AlN晶格中，占据着AlN中N的位置，并伴有Al的空位；当[O]≥0.75%（原子分数）时，Al原子位置的改变，同时消灭了Al的空位，并形成一个八面体的缺陷；在更高的O浓度的情况下将形成反演畴或含O的堆垛层错。当氧超过固溶界限与 Al_2O_3 共存的情况下，形成铝的氧氮固溶体（即AlN多型体），在此情况下，AlN热导率降低更大。许多研究工作从不同角度研究了氧的行为，研究结果表明，AlN晶格中的固溶氧严重影响了热导率，AlN的热导率随着氧含量的增加而降低。Watari利用热等静压技术从实验上验证了热导率是由AlN晶粒的内在结构如溶解氧等控制的。在1 800℃烧结3 h的AlN（添加 Y_2O_3）晶格中的氧含量和热导率之间的关系见表2.4-29。

表2.4-29 氮化铝晶格中的氧含量和热导率的关系

AlN晶格中的氧含量（质量分数）/%	热导率/W·(m·K)$^{-1}$
0.31	130
0.24	140
0.19	165
0.13	171
0.12	185

AlN的热阻（热导率 κ 的倒数）与氧含量之间有以下关系：

$$\kappa^{-1} = \kappa_{th}^{-1} + C\Delta n/n \quad (2.4\text{-}16)$$

式中，κ_{th} 为理论值[319 W/（m·K）]；$\Delta n/n$ 为氧的原子浓度，cm^{-3}，通过实验确定为常数0.43。AlN热导率随氧浓度

增加而降低。

② 晶界缺陷对热导率的影响 晶界相的形成，一方面把 AlN 中的氧固结在晶界上，减少了氧进入 AlN 晶格的可能性，同时，形成过程中能够促使 AlN 晶格中的杂质氧向晶界迁移，起到净化 AlN 晶格的作用；而另一方面，晶界相本身热导率往往很低，它的存在不利于整体的导热性能。因此，晶界相的存在具有双重作用。晶界缺陷，包括添加剂与 AlN 中的 Al_2O_3 反应形成的晶界相状态、晶界第二相种类和分布、气孔等，是影响 AlN 陶瓷热导率的另一重要微观因素。

a) 气孔 气孔严重散射声子，损害热导率，无烧结助剂制得的 AlN 陶瓷由于存在大量气孔，所以热导率非常低。添加烧结助剂制得的 AlN 陶瓷的性能和气孔率研究表明，陶瓷中存在两种明显不同的区域：一是高气孔率，气孔率大于2%，其热导率与无烧结助剂的情况相似；二是低气孔率区，晶界成为决定热导率的主要因素。Ching-Fong Chen 的实验表明，烧结助剂的分布也是影响 AlN 热导率的重要因素之一，晶界相的非均匀分布会导致大量的气孔，阻碍了声子散射，从而降低了 AlN 的热导率。

b) 晶界相的组成 Virkar 等曾经指出，晶界相的组成不同，对应的 Al_2O_3 的活性不同，从而影响 AlN 陶瓷的导热性能。以添加 Y_2O_3 的 AlN 陶瓷为例，晶界相存在着三种组成：$Y_3Al_5O_{12}$、$YAlO_3$ 和 $Y_4Al_2O_9$，随着晶界相组成中 Y_2O_3/Al_2O_3 比例的增高，驱氧能力增强，Al_2O_3 的活性逐渐降低，其平衡浓度也在逐渐降低，而热导率却在逐渐提高，因此 Y_2O_3 和 $Y_4Al_2O_9$ 晶界相的存在是获得高热导率的必要条件。

c) 晶界相的厚度和含量 晶界相主要成分为铝酸盐，它本身的对称性差、简谐性差，具有大的声子散射作用，热导率往往较低，纯的单晶 $Y_3Al_5O_{12}$ 的室温热导率仅为 9 W/（m·K）。Enloe 用俄歇谱对添加 CaO 的致密 AlN 材料进行了研究，观察到热导率与晶界厚度有关。假设晶界相均匀地分布在立方形的 AlN 晶粒之间，热导率可解释为

$$\kappa \approx \kappa_{gb}[V_{AlN}^{2/3} + (\kappa_{gb}/\kappa_{AlN})(1 - V_{AlN}^{2/3})]/[V_{AlN}^{2/3} - V_{AlN} + (\kappa_{gb}/\kappa_{AlN})(1 - V_{AlN}^{2/3} + V_{AlN})] \quad (2.4\text{-}17)$$

式中，κ_{AlN} 为 AlN 晶粒的热导率；κ_{gb} 为晶界相的热导率；V_{AlN} 为 AlN 晶粒的体积分数。假设 AlN 晶粒尺寸为5 μm，调整 κ_{AlN} 和 κ_{gb} 值使其配合最好，则热导率与晶界厚度的关系与实验数据符合得非常好，随着晶界厚度的增加，热导率降低，这里最适合的 κ_{AlN} 和 κ_{gb} 分别为 190 W/（m·K）和 3.8 W/（m·K）。上述分析得到的值符合其他多组成体系的热导变化规律。

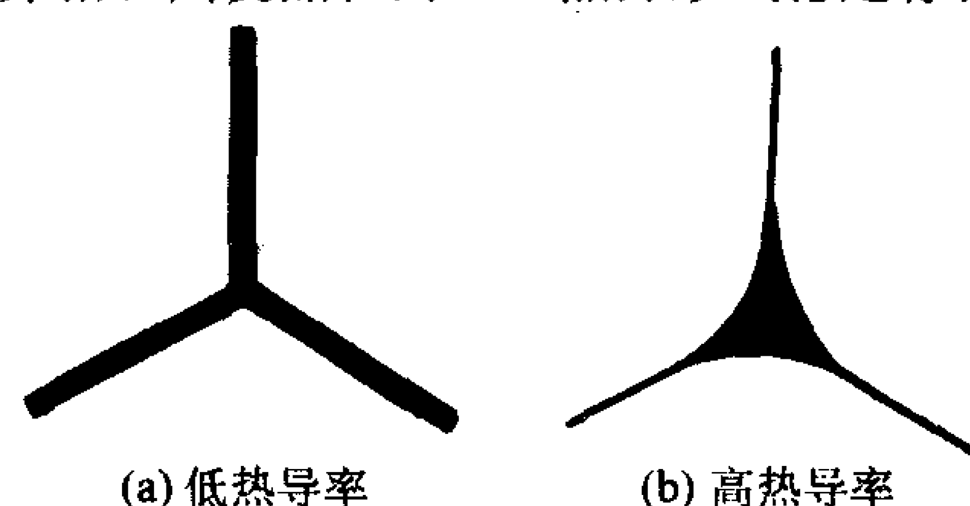
Anti V. Virkar 推导出当第二相相互连接时热导率 κ 与第二相体积分数 V_V 之间的关系为

$$\kappa \approx \kappa_m(1 - V_V) + \kappa_{gb}V_V \quad (2.4\text{-}18)$$

式中，κ_m 为 AlN 基体的热导率；κ_{gb} 为晶界相的热导率，V_V 为晶界相的体积分数。在 $\kappa_m \gg \kappa_{gb}$ 的情况下，$\kappa \approx \kappa_m(1 - V_V)$。又因为 V_V 较小，所以 $\kappa \approx \kappa_m$。可以认为，此时影响 AlN 陶瓷热导率的主要因素是 AlN 相的热导率。当第二相的体积分数增加时，晶界第二相的微观结构影响增大。

d) 晶界相的分布 当 AlN 相与晶界相的热导率相差很大时，AlN 陶瓷的导热率不仅依赖于晶体内各相本身的导热率，而且也与它们的分布有关。

Masahiko Tajika 认为连续的 AlN 晶粒比孤立分布的 AlN 晶粒具有更高的热导率，因为连续的晶粒为声子传播提供了更直接的通道，当 AlN 晶体相互间被第二相分隔，导热率很低；第二相位于三叉晶界（AlN 晶粒保持连续）位置时，它对热导率的影响就减小，热导率要高于第二相位于晶棱边的 AlN 的热导率，且第二相孤立分布的 AlN 的热导率对第二相含量极为敏感；而当不存在或很少存在晶界相，且不存在或很少存在孔隙时，则可能获得高热导率，如图 2.4-122 所示。因此，从显微角度考虑，要提高 AlN 的热导率必须尽量减少晶界相量，净化 AlN 晶粒间的接触，第二相应处于三叉晶界处、孤立或完全被排除。晶界第二相的分布与两面角及体积分数有关。根据晶界存在的理论，$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl}\cos\theta/2$，如果 AlN 晶粒－晶界的界面能（$\gamma_{sl}$）比 AlN 晶粒之间的界面能（$\gamma_{ss}$）大，则晶界相以围绕晶粒的三叉晶界形式稳定存在。



(a) 低热导率　　(b) 高热导率

图 2.4-122 第二相分布对氮化铝陶瓷热导率的影响

P. S. Baranda 固定 3%（质量分数）Y_2O_3 的添加量不变，在 0%～2%（质量分数）范围内改变 CaO 的添加量，发现材料的热导率下降了 10%。显微结构分析表明，没有添加 CaO 时，形成的晶界相位于三叉晶界处，为孤立不连续相；加入 CaO 后，增大了第二相的润湿角，冷却时析出了一层几乎连续的晶界相，AlN 晶粒的通导性被隔断，从而导致热导率下降。

综上所述，要想获得高热导率的 AlN 陶瓷，必须：晶格中的氧含量足够低，由固溶氧引起的缺陷含量相应地也足够低；AlN 相呈密接触状态，晶界相的含量尽量少，且呈孤立状分布，如果晶界相在烧结过程中易于消除，更有利于提高其热导率；气孔或其他杂质尽量少，要制备高热导率的 AlN 陶瓷，在烧结工艺中必须解决两个问题，第一是要提高材料的致密度，第二是在高温烧结时，要尽量避免氧原子溶入 AlN 的晶格中。

2) 驱氧的热力学和动力学理论 驱除晶格中的溶解氧是采用加入添加剂的方法得以实现的。从晶格中驱除氧及声子平均自由程的增加是原位发生的，因而除了从固体物理学方面加以考虑外，还应当从化学热力学和动力学方面加以考察。对于驱除晶格中的溶解氧，考虑下面两个因素是相当重要的。

① 驱氧的热力学理论 Virkar 等从热力学的观点出发研究了不同烧结助剂对 AlN 陶瓷热导率的影响，认为烧结助剂与 Al_2O_3 反应的自由能 $|\Delta G|$ 决定着 AlN 陶瓷的热导率，$|\Delta G|$ 越大，对氧的固结作用越强，晶格氧去除得愈干净，材料的热导率越高。

从热力学的观点来看，添加剂与 Al_2O_3 的亲和力越大，其对 AlN 晶格的净化作用越强。此亲和力可用各相应铝酸盐的标准吉布斯自由能 ΔG°_f 来定量表示。由于 $\Delta G^\circ_f < 0$，则 $|\Delta G^\circ_f| > 0$。$|\Delta G^\circ_f|$ 越大，代表亲和力越大，净化作用越强，相应的 AlN 陶瓷热导率越高。对于 Al_2O_3-Y_2O_3 系统，晶界相可能存在三种组成：$Y_3Al_5O_{12}$、$YAlO_3$ 和 $Y_4Al_2O_9$，从而有着四种两相区域：Al_2O_3-$Y_3Al_5O_{12}$、$Y_3Al_5O_{12}$-$YAlO_3$、$YAlO_3$-$Y_4Al_2O_9$、$Y_4Al_2O_9$-Y_2O_3，这些两相区域被 AlN 晶粒所分隔。

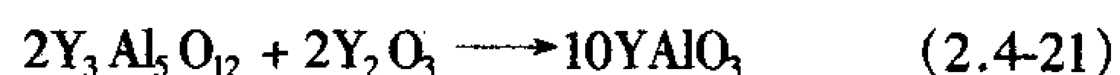
Y_2O_3 和 Al_2O_3 结合形成第二相的反应式为



$$3Y_2O_3 + 5Al_2O_3 \longrightarrow 2Y_3Al_5O_{12} \quad (2.4\text{-}19)$$



$$5Y_2O_3 + 5Al_2O_3 \longrightarrow 10YAlO_3 \quad (2.4\text{-}20)$$



$$2Y_3Al_5O_{12} + 2Y_2O_3 \longrightarrow 10YAlO_3 \quad (2.4\text{-}21)$$

其中，式（2.4-20）= 式（2.4-19）+ 式（2.4-21），考虑热力学因素，则

$$\Delta G_{(19)}^\circ = \Delta G_{(18)}^\circ + \Delta G_{(20)}^\circ \quad (2.4\text{-}22)$$

式中，$\Delta G_{(20)}° < 0$，因而 $\Delta G_{(20)}° < \Delta G_{(19)}°$。又由于 $\Delta G° < 0$，所以 $|\Delta G_{(20)}°| > |\Delta G_{(19)}°|$。

等温条件下，假定给定两相区域的 Al_2O_3 的活性是一定的，铝酸盐相是纯净的，则 Al_2O_3 溶解在 AlN 中的平衡活度可表示为

$$\alpha_{(18)} = \exp\left[\Delta G_{(19)}°/RT_s\right] \quad (2.4\text{-}23)$$

$$\alpha_{(19)} = \exp\left[\Delta G_{(20)}°/RT_s\right] \quad (2.4\text{-}24)$$

式中，T_s 为烧结温度。由于 $\Delta G_{(20)}° < \Delta G_{(19)}° < 0$，所以 $\alpha_{(20)} < \alpha_{(19)}$。

由以上讨论可以得出下述结论：Al_2O_3 溶解在 AlN 中的平衡活度对于 Al_2O_3-$Y_3Al_5O_{12}$ 两相区是最高的，对于 $Y_4Al_2O_9$-Y_2O_3 两相区是最低的。

在 AlN-Al_2O_3 体系中存在化合物 Al_3O_3N，AlN 和 Al_2O_3 不是直接平衡的，故 Al_2O_3 在 AlN 中的饱和活度低于所有温度下活度的总和。用 $\alpha_s°$ 表示 Al_2O_3 的饱和活度，$X_s°$ 表示 Al_2O_3 的饱和量。由于 Al_2O_3 在 AlN 陶瓷中的浓度很低，亨利定律适用。亨利活度系数可以表述为

$$\gamma_H = \alpha_s°/X_s° \quad (2.4\text{-}25)$$

由式（2.4-23）和式（2.4-25），Al_2O_3 在 AlN 中的平衡浓度可以表述为

$$X_s \approx \alpha/\gamma_H = (X_s°/\alpha_s°)\exp(\Delta G°/RT_s) \quad (2.4\text{-}26)$$

显然，$\Delta G°$ 越小，$X_s°$ 越小，散射截面越小［见式（2.4-13）］，热导率［见式（2.4-14）］越大。

在式（2.4-13）中，以 κ 表示，且忽略 BT，式（2.4-14）变为

$$\kappa \approx 1/A'\ (\alpha_s°/X_s°T)^{1/2}\exp\ (-\Delta G°/RT_s) \quad (2.4\text{-}27)$$

式中，A' 为常数；α_s 为平衡活度；X_s 为 Al_2O_3 的平衡浓度；T_s 为烧结温度；$\Delta G°$ 为反应的自由能；T 为热导率测试的温度。当形成富 Y 铝酸盐，Al_2O_3 的平衡活度随 Y_2O_3/Al_2O_3 比值增加而降低。只要第二相的体积分数很小，AlN 的热导率应该随着 Y_2O_3 量增加而提高。由式（2.4-27）可以看出，AlN 陶瓷的热导率 κ 与 $\Delta G°$ 之间存在着近似的定量关系，与上述观点一致。

② 驱氧的动力学理论　在给定添加剂种类、数量的情况下，AlN 陶瓷的热导率随退火时间的延长而增大，这说明动力学因素对 AlN 陶瓷的热导率有较大的影响，主要的动力学过程有氧扩散传质及溶解-再沉淀过程。

a）氧扩散传质过程　AlN 晶格内的杂质氧与添加剂反应而聚集的整个过程拟分两步进行：氧扩散，即从 AlN 晶粒内部向存在着氧化物添加剂的晶界扩散；Al_2O_3 与添加剂反应。Virkar 假定 Al_2O_3 与添加剂一旦发生物理接触即能快速进行反应，则传质过程成为主要的动力学限制因素。晶格中的杂质主要沿空位、位错等缺陷进行扩散。

在一定烧结助剂量的情况下，热导率随退火时间延长而增加，与动力学因素有关，扩散或界面控制过程起作用。解释除氧动力学以外最简单的方法是限定边界条件解一维扩散方程。扩散方程、初始条件和边界条件如下。

$$\begin{aligned} &\partial c(x,t)/\partial t = D\partial^2 c(x,t)/\partial x^2 \quad 0 \le x \le d, 0 < t \\ &c(x,0) = c_0 \\ &c(0,t) = c^0 \end{aligned} \quad (2.4\text{-}28)$$

式中，c_0 为氧的初始浓度；c^0 为单个晶粒表面的氧浓度，由方程（2.4-27）给出平衡浓度值。c_0 是单位晶胞体积的 AlN 分子数 × X_s，X_s 为氧浓度；d 为晶粒尺寸；D 为扩散系数。

当 $Dt/d^2 > 0.05$，晶格中的氧含量降低为起始浓度的 10% 时对应的退火时间 $t_{0.1}$ 可以表述为

$$t_{0.1} \approx (2.64d^2)\ /\ (\pi^2 D) \quad (2.4\text{-}29)$$

由近似公式可以看出，$t_{0.1}$ 与扩散系数成反比，与晶粒尺寸的二次方成正比。当晶粒尺寸 $d = 5\ \mu m$，扩散系数 $D = 10^{-11}\ cm^2/s$，$t_{0.1} \approx 110$ min。增大扩散系数或减小晶粒尺寸均能有效地缩短退火时间，然而由于晶粒尺寸远远大于声子的平均自由程，它本身与热导率并没有直接关系。

研究氧在 AlN 晶粒内和沿晶界的扩散，对于更好地控制氧杂质的含量是有利的。通过使用电子显微探针分析氧沿晶界的扩散，发现氧扩散速率受到晶界杂质和第二相的强烈影响，比较含有大量钇铝酸盐晶界相的小晶粒 AlN 样品和含有少量钇铝酸盐晶界相的大晶粒 AlN 样品的情况，在 1 800℃ 以下氧沿晶界扩散速率在两种情况下是相似的，但在 1 800℃ 以上，前者氧沿晶界的扩散速率比后者要快。在 AlN 晶格内氧的化学扩散系数作为温度的函数，可表示为：

$$\lg D_0(cm^2/s) = -1.68 \pm 0.65 - [(427 \pm 25)kJ/mol]/2.303RT \quad (2.4\text{-}30)$$

在 AlN 晶格内的氧扩散还受到烧结助剂及其添加量、热处理时间、升温和降温速率的影响。

b）溶解-再沉淀过程　在 AlN 陶瓷烧结过程中，传质是反应的控速过程。文献报道，$T = 1\ 773 \sim 2\ 173$ K 时，AlN 中 O 与 N 的互扩散系数 $D = 0.8 \times 10^{-15} \sim 1.9 \times 10^{-14}\ cm^2/s$，按照这一结果，短时间内不可能完成 O 在 AlN 中的扩散，而在实际上，由于烧结中引入了液相，传质过程变得复杂，除了扩散以外，其他传质方式如溶解-沉淀往往更为重要。

AlN 陶瓷属于共价键化合物，自扩散系数很小，常压下难以烧结致密，必须加入烧结助剂，通过溶解-再沉淀机理实现致密化。AlN 烧结过程中，原料不纯的 AlN 小颗粒（含氧量较高）溶解于液相，随后以纯 AlN 的形式（含有平衡氧浓度）沉积在大颗粒表面，从而起到净化晶格的作用。

（4）改善氮化铝热导率的途径

1）控制 AlN 粉末质量，降低氧及其他金属含量　AlN 粉末是制备 AlN 陶瓷的原料，它的纯度、粒度、氧含量及其他杂质含量对制备出的 AlN 陶瓷的热导率以及后续成形工艺、烧结体的显微结构、烧结致密化有重要影响。在相同的烧结条件下，比较各种粉料的烧结行为发现，尽管含氧量较低，含有硬团聚的粉料的烧结致密化比较慢，而且热导率不高；尽管 AlN 细粉在较低的烧结温度下可致密，例如比表面积大于 20 m^2/g、氧含量高于 1.1%（质量分数）的 AlN 粉在 1 650℃、4 h 烧结后可得到致密的 AlN 陶瓷，但是热导率非常低，这归因于初始颗粒的团聚和早期烧结阶段 AlN 晶粒生长过程中形成的与氧相关的缺陷。一般认为，高比表面积、高纯度、适当粒径、粒度分布均匀、易烧结性粉末容易成形得到均匀、高密度素坯，烧结过程中变形小，可得到显微结构均匀、高热导率的 AlN 陶瓷；反之，则热导率较低。要获得性能优良的 AlN 陶瓷材料，必须首先制备出高纯度、细粒度、窄粒度分布、性能稳定的 AlN 粉末，一般应具备以下条件。

① 高纯度　AlN 陶瓷的优异性能是与原始 AlN 粉末的纯度分不开的，其热导率对杂质非常敏感，微量金属杂质或是氧一旦固溶进 AlN 晶格，就会显著降低热导率。与 AlN 材料热导性能密切相关的就是粉末中的氧含量，在高温下氧原子会扩散进入晶格中从而降低热导性能。A. Witek 和 M. Bockowsk 等采用自蔓延高温合成法（SHS）获得了无氧的高纯 AlN 粉，未加烧结助剂，高温高压下烧结获得的 AlN 陶瓷的热导率接近于理论值，所以 AlN 粉的制造方法因影响其纯度进而也会影响 AlN 陶瓷的热导率。图 2.4-123 所示为 AlN 原料粉末的氧含量与烧结体热导率的关系。

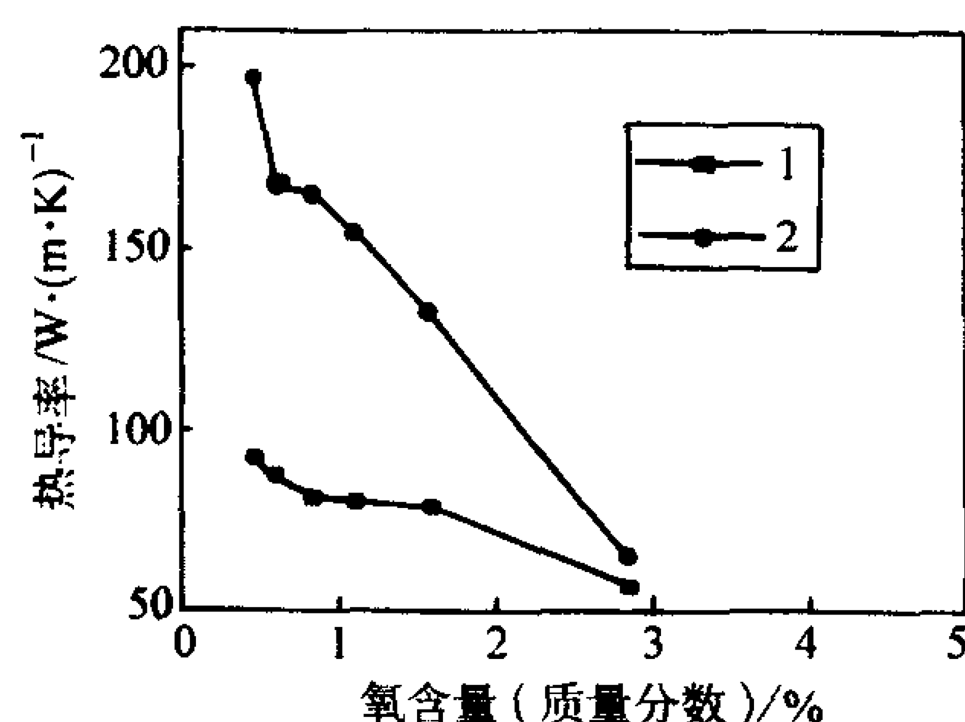


图 2.4-123 氮化铝粉末中的氧含量与烧结体热导率的关系

1—无添加剂，热压烧结（1 800℃，40 MPa，2 h）；

2—常压烧结，3%（质量分数）Y_2O_3（1 900℃，2 h）

AlN 粉料中的金属杂质对热导率也有影响，添加 Ca、Y 有利于获得高热导率；Li、Ti、Mn、Fe 等杂质会严重损害 AlN 陶瓷的热导率。一些文献研究了 SiO_2 作为添加剂对烧结和热导率的影响，结果都发现随着 SiO_2 添加量的增加，热导率逐渐降低（见表 2.4-30），由此可见 AlN 粉料中 Si 杂质也会降低 AlN 陶瓷的热导率，这可能与 SiO_2 会固溶在 AlN 中产生缺陷有关。SiO_2 过多还会形成 27R-sialon（硅－铝－氧－氮）多型体，严重降低 AlN 陶瓷的热导率。



$$SiO_2 \rightarrow Si_{Al} + 2O_N + V_{Al} \qquad (2.4\text{-}31)$$

表 2.4-30 SiO_2 添加剂对氮化铝热导率的影响

Y_2O_3（质量分数）/%	SiO_2（质量分数）/%	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	
		氮气中脱黏结剂	空气中脱黏结剂
3.0	0	159	133
3.0	0.05	142	130
3.0	0.10	139	129
3.0	0.15	135	126
3.0	0.2	132	125
3.0	0.3	129	119
3.0	0.5	117	102
3.0	1.0	105	81.7
3.0	1.5	87.9	65.6
3.0	2.0	84.5	46.8
3.0	5.0	25.8	21.3

另外，超过 2×10^{-4}的 Si、Fe、Mg 会影响 AlN 的绝缘性能。适量的碳，在 AlN 烧结过程的致密化之前，先对 AlN 粉末的氧化物进行还原氮化，也能使陶瓷的热导率提高，但过多的碳含量会造成 AlN 成瓷过程中金属碳化物的含量增加，致使 AlN 陶瓷出现色斑，严重影响产品的外观质量，生产中要求其含量小于 0.1%。因此，一般希望将 Fe、Si 等影响大的元素含量的质量分数控制在 100×10^{-6}以下，氧杂质在粉体中的质量分数控制在 1%以内。

② 粒径小　对于比表面积在 3 m^2/g 左右的 AlN 粉，烧结温度超过 1 900℃；采用比表面积为 16.6 m^2/g（平均粒径为 0.11 μm）的超细粉时，烧结温度则降到 1 700℃左右。应该注意的是，AlN 粉的比表面积在一定的范围内增加时，由于烧结温度降低，对获得高的致密度的 AlN 陶瓷是有帮助的，但是比表面积过高，表面吸附的气体也会增加，致使对获得高致密度的 AlN 陶瓷不利。液相烧结中，细颗粒可以增加烧结推动力，有利于烧结致密。然而原料粉过细，一方面颗粒急剧长大，收缩速度过快，收缩量过大，坯体中易产生应力，有时还会产生细微的龟裂；另一方面，也会导致氧含量的增加，给流延成形带来困难，所以要求粒度分布在 0.1～5 μm 之间。

③ 成形性好　AlN 陶瓷通常采用流延或干法成形，因而要求粉体均一且堆积密度高。这一点取决于粒子的形状、粒度分布和团聚程度等。

如何以低的成本和稳定的工艺来制备高纯、低含氧量、粒度分布均匀、比表面高的 AlN 粉末成为生产性能优异、能够商品化的 AlN 陶瓷的关键。为此，人们研究了各种工艺制备的 AlN 粉的特性，采用许多先进方法改善粉体的特性，尝试提高其烧结性和热导的可行性途径。如采用将金属 Sr、Ca、Mg 加于金属粉中直接氮化或多核 Al 复合物为原料合成的 AlN 粉进行烧结，也可采用有机酸表面改性过的粉或用溶胶-凝胶法将添加剂 Y_2O_3 包裹在 AlN 粉上进行烧结，或者将金属 Al、Ca、Y 阳极化溶解于有机溶剂中，干燥后直接烧结 AlN 陶瓷，研究粉末的改善给热导带来的影响。

2）选择合理种类和数量的烧结助剂

① 烧结助剂的作用　由于 AlN 陶瓷烧结过程中并不能分解或还原，使氧逸出，引入烧结助剂有三个重要作用。一方面可与 AlN 中的 Al_2O_3 反应生成热力学稳定的铝酸盐液相，如 $Y_3Al_5O_{12}$、$YAlO_3$、$CaAl_2O_4$ 等化合物，烧结助剂易与 AlN 粉末中的氧杂质（主要以 Al_2O_3 形式存在）反应生成低共溶物，加入 Y_2O_3 烧结助剂，$Y_2O_3 + Al_2O_3$ 的液相生成温度为 1 760℃，加入烧结助剂 CaO，$CaO + Al_2O_3$ 的液相生成温度为 1 360～1 500℃，这样就大大降低了 AlN 的烧结温度。第二，致密度不高的材料的热导率不可能高，烧结助剂产生的少量液相可使坯体致密，降低气孔率，也使 AlN 陶瓷的热导率大为提高。但烧结助剂的量应适当，如过多，则会增加杂质含量，又会产生过量的低共溶物玻璃相，导致 AlN 陶瓷的热导率降低；过少又起不到烧结助剂的作用。掺杂 Y_2O_3 的 AlN 陶瓷的热导率与 Y_2O_3 添加量的关系如图 2.4-124 所示。第三，烧结助剂使 AlN 晶格中的氧逸出，并与其结合，冷却时析出第二相，利用第二相将氧固结于晶界上，减少了高温烧结时氧进入晶格的可能，起到纯化 AlN 晶格的作用，同时使 AlN 颗粒间相互接触从而提高 AlN 烧结体的热导率。图 2.4-125 给出了这一模型。无添加剂时，由于氧扩散进入 AlN 晶格内形成了缺陷和气孔降低了热导率，热导率仅为 85 W/(m·K)；添加 2%（质量分数）CaO 时，氧以铝酸盐形式存在于晶界，AlN 晶格内的氧含量明显降低，热导率为 130 W/(m·K)；添加 2%（质量分数）CaC_2 时，其阻止氧扩散的能力更强，氧以铝酸盐形式存在于晶界三叉点，与添加 CaO 不同的是二晶界非常干净，所以其热导率最高，达到 180 W/(m·K)。

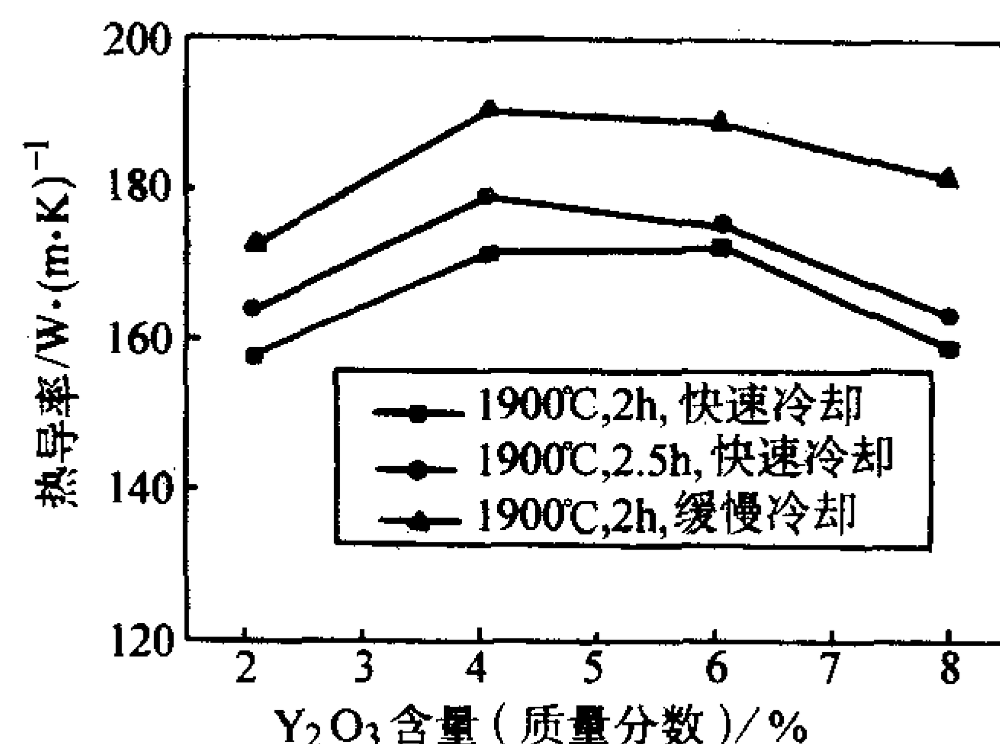


图 2.4-124 氮化铝陶瓷的热导率与 Y_2O_3 含量的关系

如何选择适合的烧结助剂，使其在烧结过程中既易形成液相，又具有较强的驱氧能力，成为当前制备高性能 AlN 陶瓷的研究重点之一。

② 烧结助剂选择的理论依据　分析研究 AlN 在烧结助剂存在下的热力学稳定性是选择合适添加剂的必要条件。Watari 认为添加剂有助于 AlN 粉末烧结的必要条件是添加剂不能将 AlN 氧化，即烧结时不能发生下述反应：

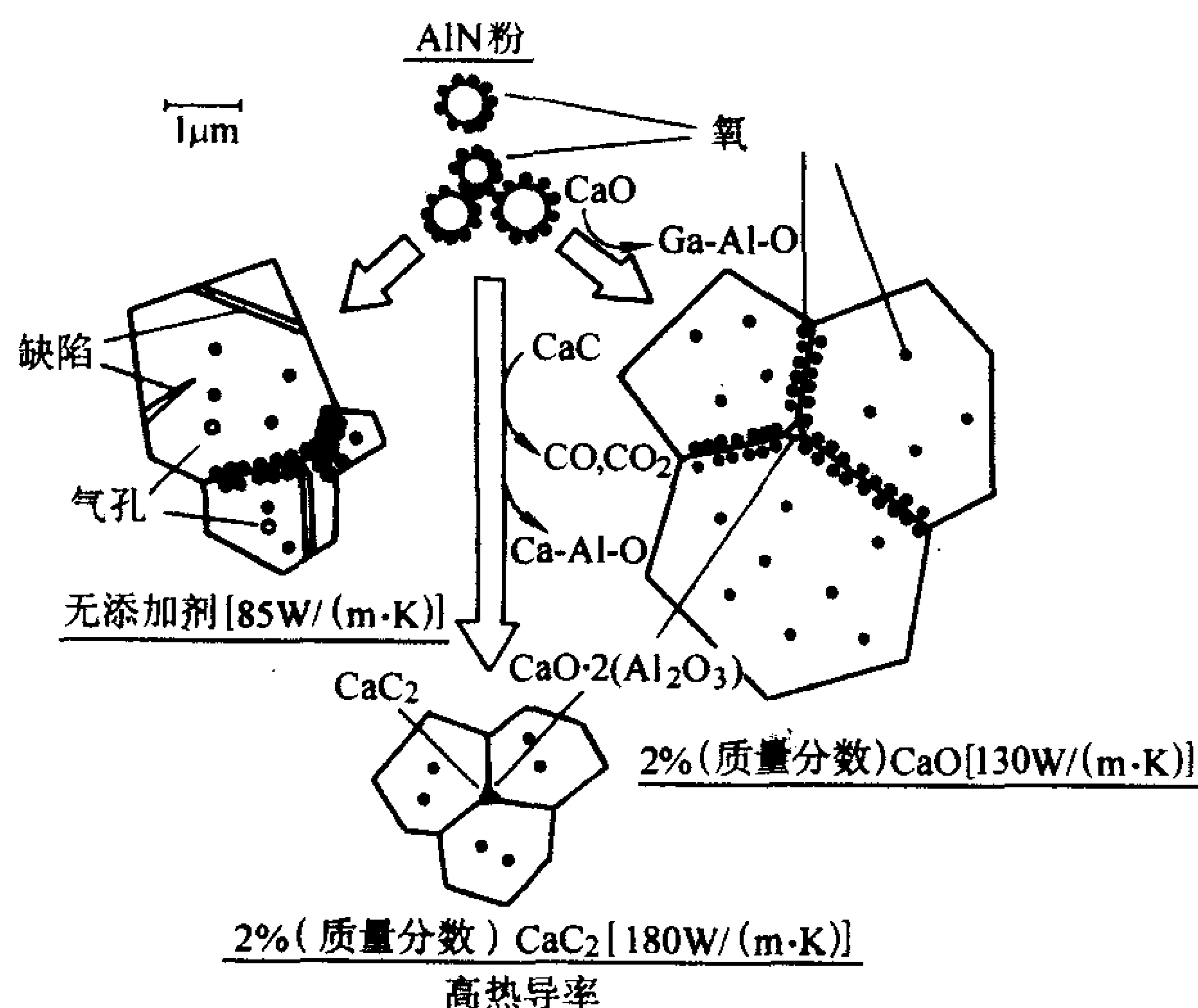
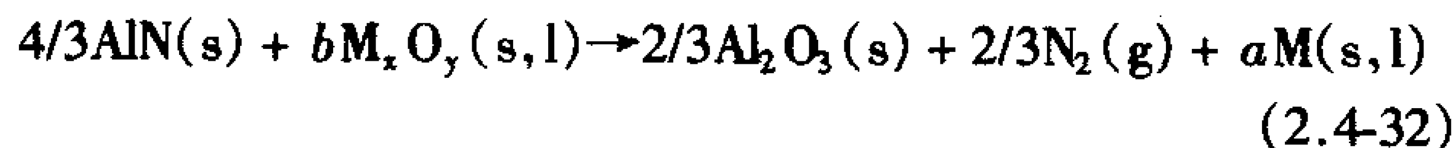
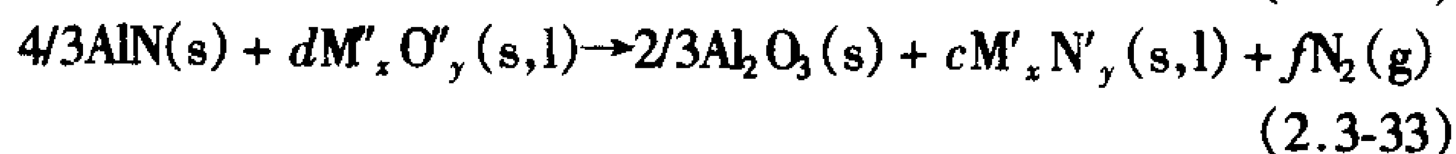


图 2.4-125　AlN 陶瓷烧结过程中烧结助剂的作用



$$4/3AlN(s)+bM_xO_y(s,l)\rightarrow 2/3Al_2O_3(s)+2/3N_2(g)+aM(s,l) \quad (2.4\text{-}32)$$

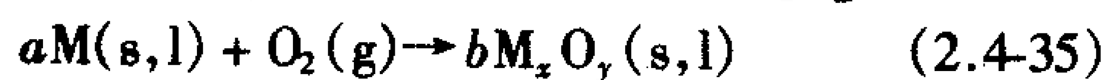


$$4/3AlN(s)+dM'_xO'_y(s,l)\rightarrow 2/3Al_2O_3(s)+cM'_xN'_y(s,l)+fN_2(g) \quad (2.3\text{-}33)$$

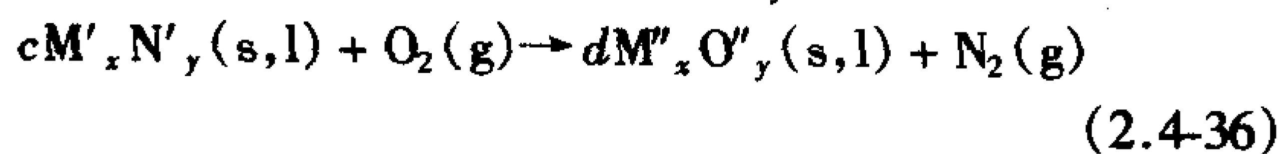
式中，M_xO_y、$M''_xO''_y$ 为金属氧化物；M 为金属；$M'_xN'_y$ 为相应的金属氮化物。AlN 与金属氧化物发生反应的可能性可由式（2.4-32）和式（2.4-33）的吉布斯自由能的正负判断。式（2.4-31）和式（2.4-32）可由式（2.4-34）减去式（2.4-35）和式（2.4-36）分别得到。



$$4/3AlN(s)+O_2(g)\rightarrow 2/3Al_2O_3(s)+2/3N_2(g) \quad (2.4\text{-}34)$$



$$aM(s,l)+O_2(g)\rightarrow bM_xO_y(s,l) \quad (2.4\text{-}35)$$



$$cM'_xN'_y(s,l)+O_2(g)\rightarrow dM''_xO''_y(s,l)+N_2(g) \quad (2.4\text{-}36)$$

上述三个反应式中只有 $\Delta G°_{34}>\Delta G°_{35}$，$\Delta G°_{34}>\Delta G°_{36}$，才可以有效抑制烧结时添加剂氧化 AlN 反应的发生。

③ 选择烧结助剂的原则　在选择 AlN 陶瓷烧结助剂时，应遵循以下原则：能在较低的温度下与 AlN 颗粒表层的 Al_2O_3 发生反应生成低共溶液相，这样才能降低烧结温度，从而以液相烧结机制达成 AlN 陶瓷的致密化；产生的液相要对 AlN 颗粒具有良好的润湿性，才能有效地起到烧结作用；添加剂与 Al_2O_3 有较强的结合能力，以利于除去氧杂质，净化 AlN 晶格；液相的流动性要好，烧结后期在 AlN 晶粒生长过程的驱动下向三叉晶界流动，而不至于形成 AlN 晶粒间的热阻层；添加剂不与 AlN 发生反应，否则既容易产生晶格缺陷，又难以形成多面体形态的 AlN 的完整晶型。

AlN 陶瓷有多种烧结助剂，大体上可分为氧化物和非氧化物两大类。通常烧结助剂包括稀土和碱土金属氧化物，其中 Y_2O_3、CaO 用得最多。非氧化物烧结助剂主要是稀土氟化物、碱土金属氟化物和碳化物及有机化合物，YF_3、CaF_2 和 CaC_2 为代表。另外，TiO_2、ZrO_2、TiN 和碱土金属硼化物等也可作为烧结助剂，提高 AlN 的热导率。表 2.4-31 列出了几种主要烧结助剂的优缺点。

表 2.4-31　氮化铝陶瓷的几种主要烧结助剂的性能比较

种类	烧结助剂	优点	缺点
碱土化合物	CaO	液相形成温度较低，有利于低温烧结	驱氧能力较弱
	CaF_2	液相形成温度较低，有利于低温烧结	驱氧能力较弱，烧结过程中易挥发，不利于致密化过程，能与 AlN 反应，降低热导性能

续表 2.4-31

种类	烧结助剂	优点	缺点
碱土化合物	CaC_2	液相形成温度较低，高温产生 CO 还原气氛，有利于热导性能	驱氧能力不够强，极易水化，不利于工业化生产，为其致命缺点
稀土化合物	Y_2O_3	驱氧能力强，稳定性好	液相形成温度较高
	YF_3	驱氧能力强，稳定性好	烧结过程中产生有毒的氟化物蒸气

④ 低温烧结助剂　AlN 的晶格纯化约在 1 800℃以上开始，因此需要 1 850℃以上的烧结温度来获得高热导率，为此要求使用昂贵的烧结设备，这限制了 AlN 基片的发展。近年来，出于减少能耗、降低成本以及 AlN 与金属浆料共烧等考虑，低温烧结 AlN 陶瓷成为新的研究动向，并取得了一些研究成果。低温是相对的概念，通常 AlN 陶瓷的烧结温度在 1 800～1 900℃之间，所谓低温烧结就是在 1 600～1 700℃之间烧结 AlN，使烧结成本降低，以提高 AlN 陶瓷产品的竞争力。除此之外，AlN 粉体表面不可避免有一层氧化物，高温下氧会扩散进入 AlN 晶粒内，降低了 AlN 陶瓷的热导率，而低温烧结潜在的有利影响则是延缓烧结过程中表层氧向 AlN 晶粒内部的扩散，可增进后续热处理过程中的排氧效果。

进行低温烧结的技术关键是选择有效的烧结助剂，使 AlN 通过液相烧结在低温下实现致密化。最有效的方法是引入复合添加剂，YF_3 是一种能降低烧结温度的有效的烧结助剂，但单独加入 YF_3 只生成一种第二相，得到的 AlN 的密度为 3.267 g/cm^3，热导率为 167 W/（m·K）；而同时加入 CaF_2 后，CaF_2 和 AlN 中的 Al_2O_3 反应，在较低的温度下就会产生液相，故 AlN 密度可提高到 3.29 g/cm^3，进而热导率也升高到 187 W/（m·K）；同时添加 CaO 后，在 1 600℃、48 h 条件下，能得到热导率接近 240 W/（m·K）的 AlN 陶瓷。Y_2O_3-CaO-LiO_2、$YLiO_2$-CaF_2、$YLiO_2$-$CaCO_3$ 也是良好的低温烧结助剂。表 2.4-32 列出了近几年来低温烧结 AlN 的热导率。

表 2.4-32　低温烧结氮化铝陶瓷的热导率

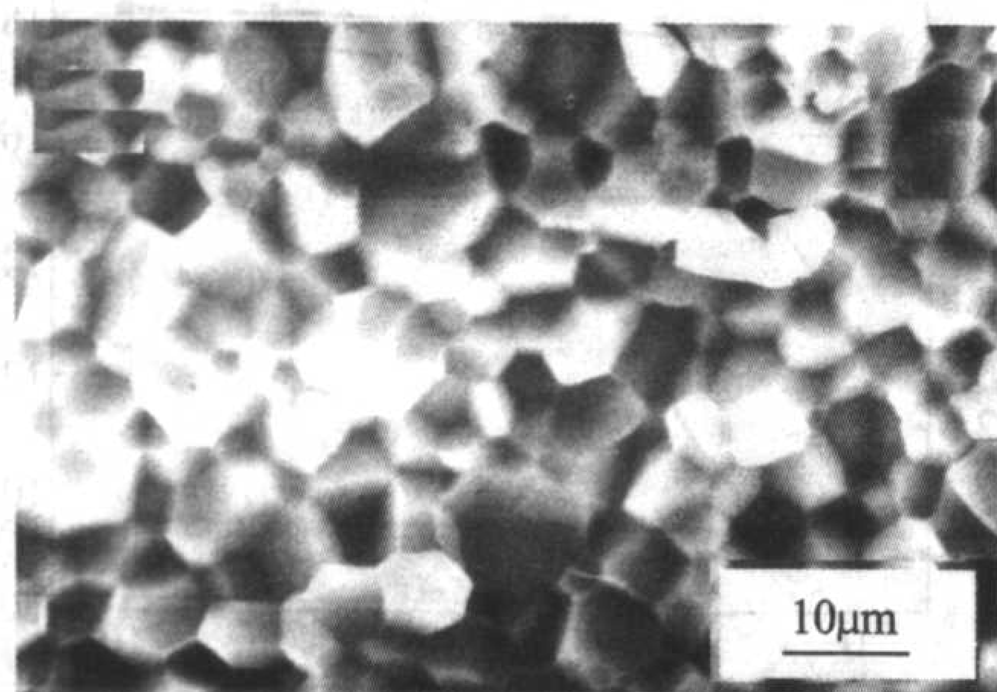
烧结助剂	工艺参数	热导率/W·(m·K)$^{-1}$
$YLiO_2$，CaO	1 600℃，6 h	170
CaO，YF_3	1 600℃，48 h	240
YF_3，CaF_2	1 650℃，6 h	187
Dy_2O_3 及少量其他化合物	1 650℃，4 h	130
Dy_2O_3，$CaCO_3$，CaO	1 650℃，4 h	156

⑤ 烧结助剂的复合化　由于单一烧结助剂较难满足热导率的要求，而复合助剂比单一的添加剂能更有效地提高热导率，同时还能降低烧结温度，因此近年来获得广泛关注。Y_2O_3 驱除氧的能力强，但所形成的 Y-Al-O 第二相沉积于晶界处不易除去，从而恶化了热导性能，以 CaF_2-Y_2O_3 和 B_2O_3-Y_2O_3 作为烧结助剂，CaF_2 可与 Al_2O_3 或 AlN 反应生成易于挥发、升华的第二相 $Ca_{11}N_8$、Ca_3N_2、AlF_4 等，而 B_2O_3 可进入铝酸钇晶格中形成固溶体，起到促进液相析晶、降低晶间液相含量的作用，两者都可在一定程度上净化晶界，提高热导率。例如采用 B_2O_3-Y_2O_3 作为添加剂时，经 1 850℃热处理 4 h 后，可获得热导率为 189 W/（m·K）的 AlN 陶瓷。此外，Y_2O_3-CaO、Y_2O_3-YF_3 也是很好的复合添加剂，添加 Er_2O_3-CaO、Yb_2O_3-CaO 也比单独添加 CaO 获得的热导率高，同时加入 $YLiO_2$ 和 CaO 也能有效地提高热导率。这些复合添加剂大多是上述 Y、Ca 的氧化物和氟化物的混合，以及过渡金属氧化物和 SiO_2。常用的烧结助剂见表 2.4-33。

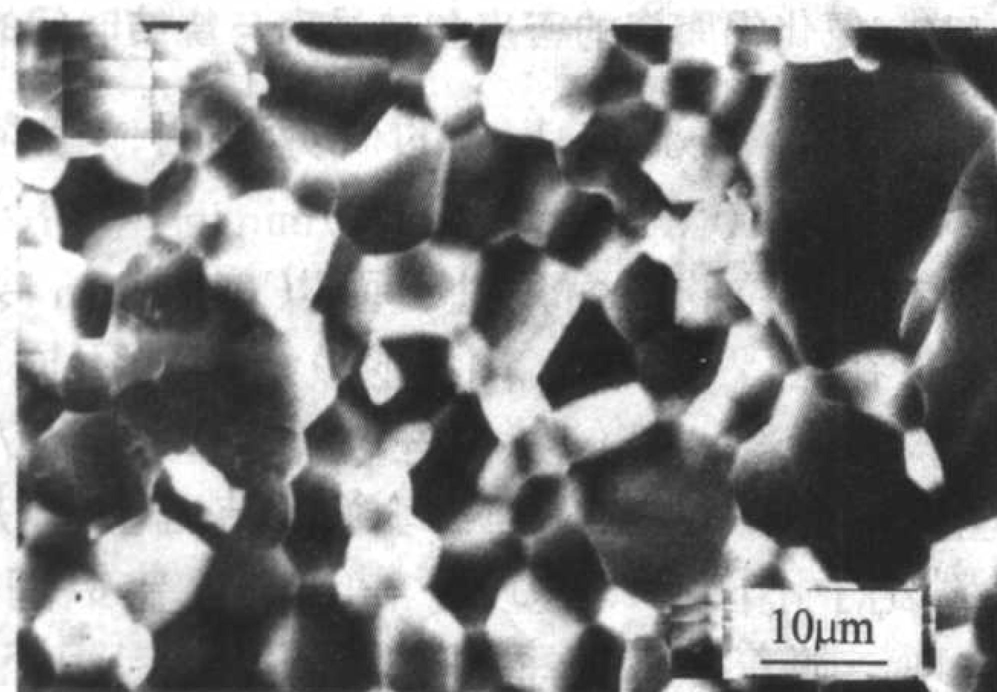
表 2.4-33 氮化铝陶瓷的烧结助剂

单一添加剂		多组分添加剂
氧化物	非氧化物	
稀土：Y_2O_3，La_2O_3，CeO_2，Pr_6O_{11}，Nd_2O_3，Sm_2O_3，Eu_2O_3，Gd_2O_3，Tb_4O_7，Dy_2O_3，Ho_2O_3，Er_2O_3，Tm_2O_3，Yb_2O_3，Lu_2O_3	稀土：YF_3，LnF_3	Y_2O_3+CaO，$Y_2O_3+Al_2O_3$，$Y_2O_3+B_2O_3$，$Y_2O_3+CaF_2$，$Y_2O_3+SiO_2$，$Y_2O_3+SiO_2+CaO$，Y_2O_3+过渡金属：TiO_2，TiN，TiC，ZrO_2，Ta_2O_5，Nb_2O_5，WO_3，Cr_2O_3，Fe_2O_3，Co_3O_4，HfO_2，MnO_2
碱土：CaO，$CaCO_3$，$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$，BaO，MgO 其他：SiO_2	钙：$Ca(C_3H_5O)_2$，$Ca(OCH_2CF_3)_2$，$CaCN_2$，CaH_2，CaS，CaC_2，CaF_2，$CaCl_2$，Ca_3P_2	

⑥ 控制烧结助剂的量　虽然第二相具有固氧作用，但由于第二相的热导率比 AlN 陶瓷的热导率低得多，若烧结助剂用量过多，热导率则大大下降，因此从显微角度考虑，在保证材料致密的情况下，若第二相为孤立相或完全消除，热导率就越高。图 2.4-126a 和图 2.4-126b 分别为不同 CaC_2-Y_2O_3 含量、1 800℃ 热压烧结 4 h AlN 陶瓷断口的 SEM 像，两者热导率的差距主要是由于后者含有较多的晶界第二相。



(a) 2%(质量分数)CaC_2-Y_2O_3，热导率187W/(m·K)



(b) 3%(质量分数)CaC_2-Y_2O_3，热导率228W/(m·K)

图 2.4-126　1 800℃热压烧结 4 h AlN 陶瓷断口的 SEM 像

3) 改善烧结工艺

烧结气氛、烧结气压、烧结温度和保温时间、烧结后的冷却速率等均会影响 AlN 的热导率。冷却速率是通过影响 AlN 的显微结构尤其是第二相的分布进而影响热导率的。

① 烧结气氛　烧结气氛是影响热导率的一个重要因素，在中性气氛中烧成，烧结体致密化后，热导率提高。而在还原性气氛中烧成，除此之外，还伴随着烧结体表面的还原作用，晶界相捕集氧的能力增强，AlN 晶粒中固溶的氧在界面力的作用下拖曳到晶界相中，进而使 AlN 晶粒内的固溶氧减少，进而提高烧结体的热导率，所以选择适合的烧结气氛对热导率的提高极为重要。从图 2.4-127 可以看出在还原性气氛（石墨发热体）下烧结的样品比在钼发热体气氛下烧结的样品总体含氧量与晶格含氧量都低，而热导率比后者要高。含有相同量 Y_2O_3 的试样中，在氮气中烧尽黏结剂进而烧结致密的 AlN 陶瓷试样的热导率比在空气中烧尽黏结剂试样的热导率高，见表 2.4-34。Watari 等将加有 1%（摩尔分数）Y_2O_3 的 AlN 坯体置于石墨电阻炉中，在 1 900℃下烧结 5 h，制备出了热导率为 220 W/（m·K）的 AlN 陶瓷材料。Watari 认为还原气氛下烧结时有下述反应发生，从而减少了晶界相和含氧量。



$$Al_2O_3 + N_2 + 3CO \longrightarrow 2AlN + 3CO_2 \qquad (2.4\text{-}37)$$



$$Al_2Y_4O_9 + N_2 + 3CO \longrightarrow 2AlN + 2Y_2O_3 + 3CO_2 \qquad (2.4\text{-}38)$$



$$Y_2O_3 + N_2 + 3CO \longrightarrow 2YN + 3CO_2 \qquad (2.4\text{-}39)$$



$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO \qquad (2.4\text{-}40)$$

Al_2O_3 和 Y_2O_3 的还原氮化如式（2.4-41）或式（2.4-42）所示。

表 2.4-34　脱黏结剂气氛对氮化铝热导率的影响

Y_2O_3	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	
	空气中烧结	氮气气氛下烧结
1.0	82.2	119
2.0	98.1	150
3.0	144	159
4.0	137	154
5.0	149	160
10.0	139	149

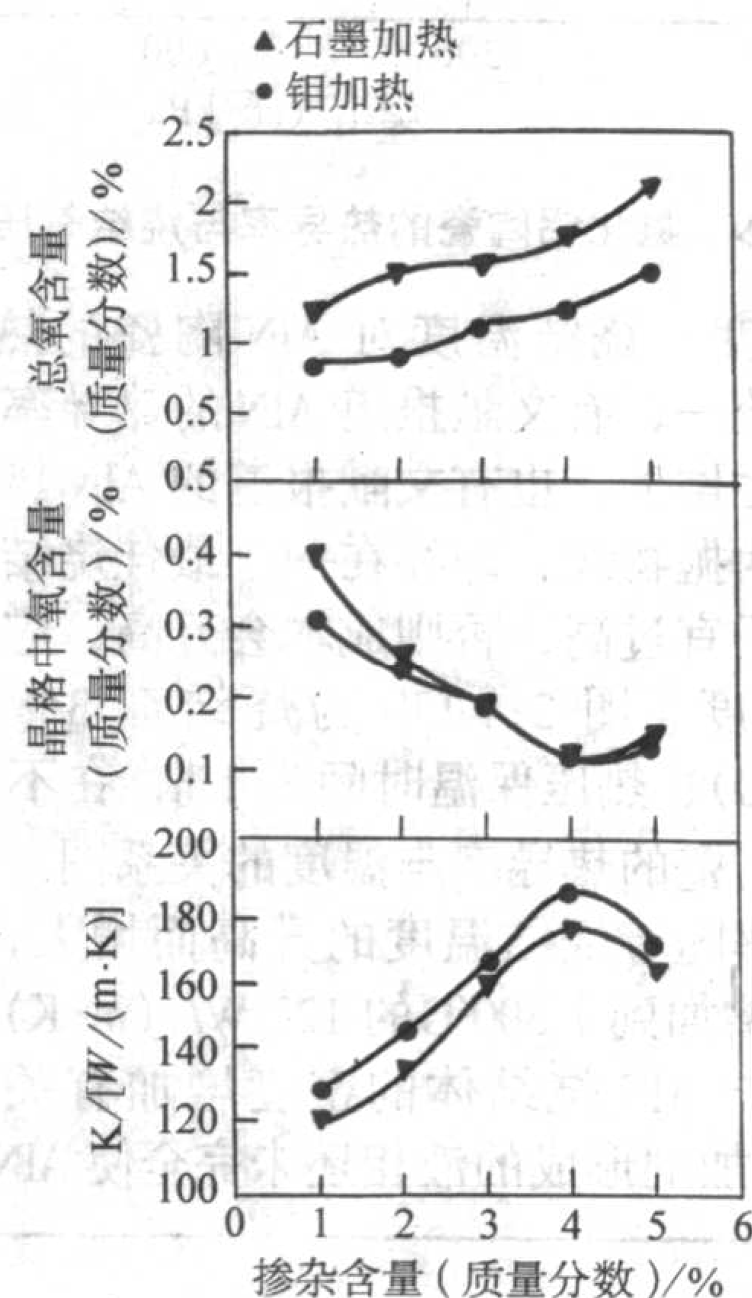
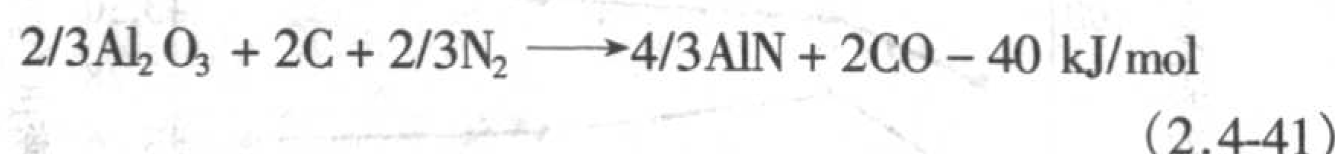
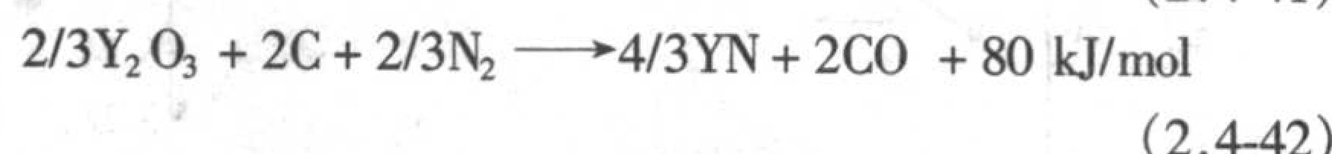


图 2.4-127　烧结气氛对 AlN 陶瓷的热导率的影响



$$2/3Al_2O_3 + 2C + 2/3N_2 \longrightarrow 4/3AlN + 2CO - 40\ \text{kJ/mol} \qquad (2.4\text{-}41)$$



$$2/3Y_2O_3 + 2C + 2/3N_2 \longrightarrow 4/3YN + 2CO + 80\ \text{kJ/mol} \qquad (2.4\text{-}42)$$

式（2.4-41）中生成的 AlN 残留在烧结体中，而式（2.4-42）生成的 YN 残留在烧结体表面，之后蒸发，最后凝缩在烧结容器的低温部位。因而，在还原气氛中烧成 AlN 陶瓷或致密的 AlN 陶瓷在碳还原气氛中热处理，都可以达到净

化晶格和改变晶界相组成、含量及分布的作用，能显著 AlN 陶瓷提高热导率。

② 烧结气压　烧结气压也会影响 AlN 的氧杂质含量进而影响其热导率。图 2.4-128 和图 2.4-129 分别为添加 4%（质量分数）和 2%（质量分数）CaO 的 AlN 粉在 1 900℃氮气氛中烧结 9 h 后其氧含量和热导率与气压的关系。由图可知，气压为500～700 kPa 时，AlN 中的氧含量较低，因而热导率也较高。

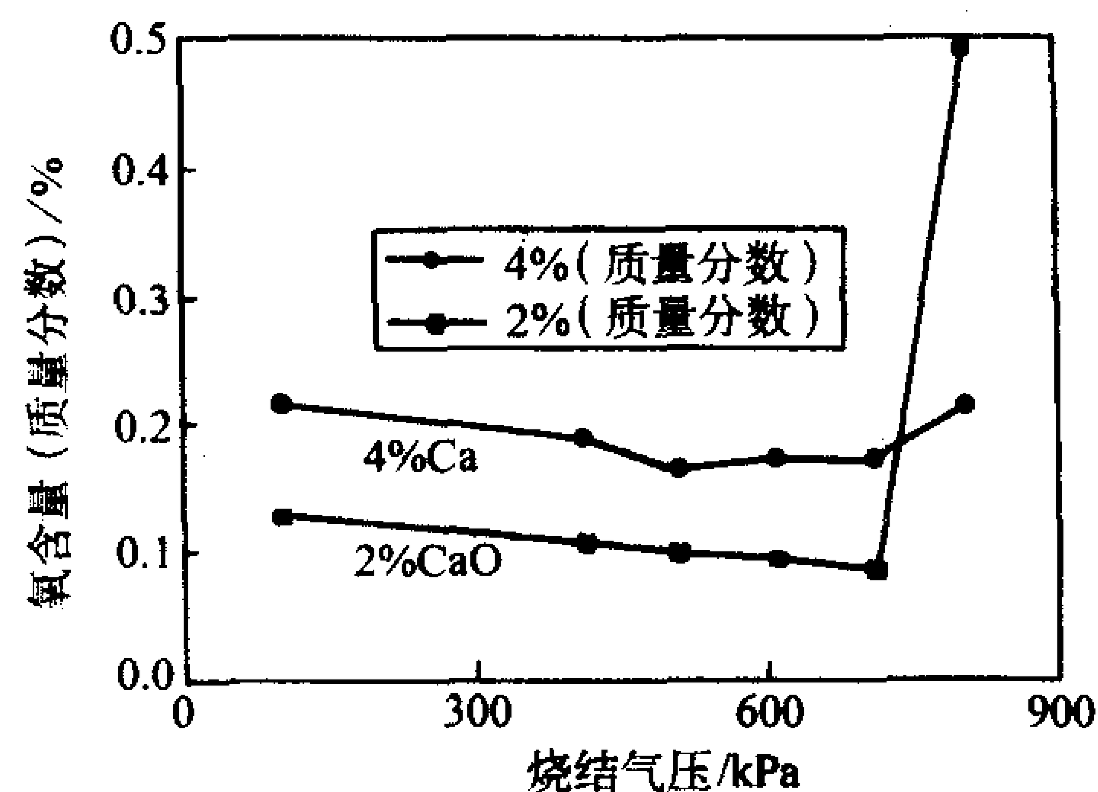


图 2.4-128　氮化铝陶瓷烧结中剩余氧含量与烧结气压的关系

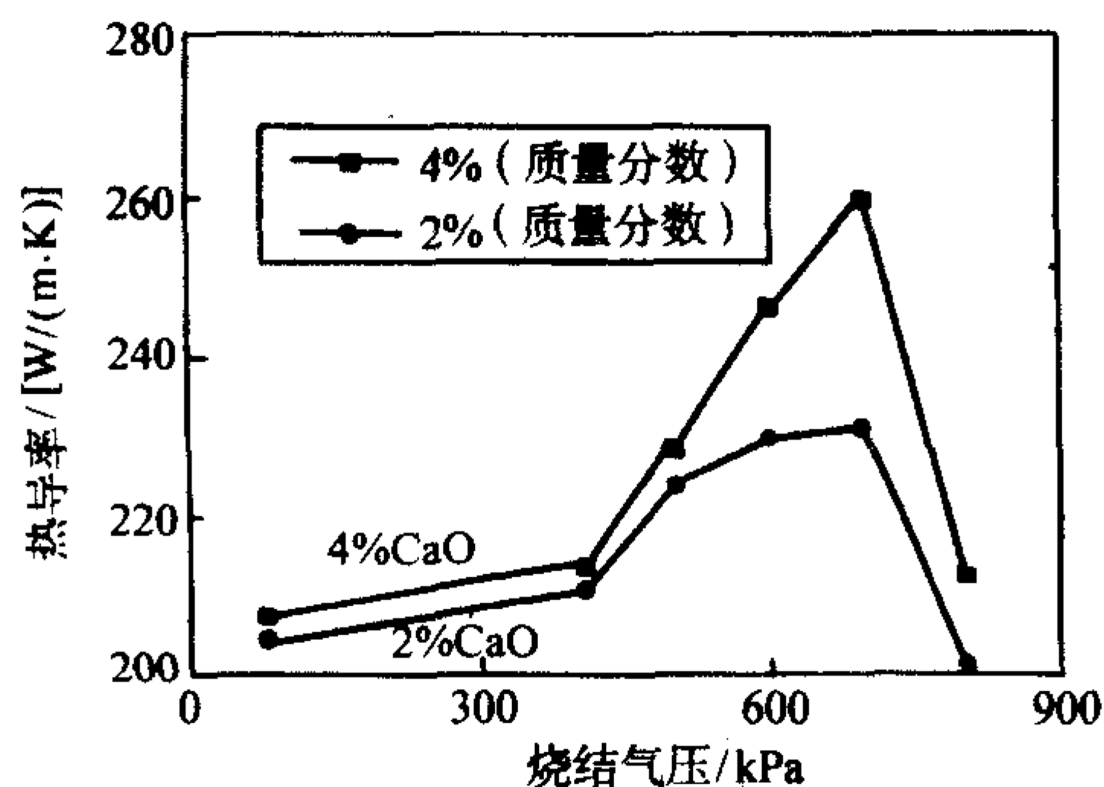


图 2.4-129　氮化铝陶瓷的热导率与烧结气压的关系

③ 烧结温度　烧结温度对 AlN 陶瓷的热导率的作用，目前观点尚未统一，有文献报道 AlN 的热导率随烧结温度的升高呈单调线性增大，也有文献报道的 AlN 热导率与烧结温度的关系曲线为抛物线，即存在一个最佳烧结温度范围。实际上烧结温度不宜过高，否则成本会升高，应尽可能采取措施降低烧结温度。图 2.4-130 为烧结剂 3%（质量分数）（CaC_2-Y_2O_3-Li_2O）、热压保温时间为 1 h，在不同烧结温度下制备的氮化铝陶瓷的热导率与温度的关系图。从图中可以清楚地看到热导率随着烧结温度的升高而增大，从 1 550℃的 89 W/（m·K）增加到 1 800℃的 123 W/（m·K）。热导率随烧结温度的升高与 AlN 烧结体的密度增加有关，在 1 550℃、1 h 条件下，添加剂形成的液相还未完全使 AlN 致密化，留有

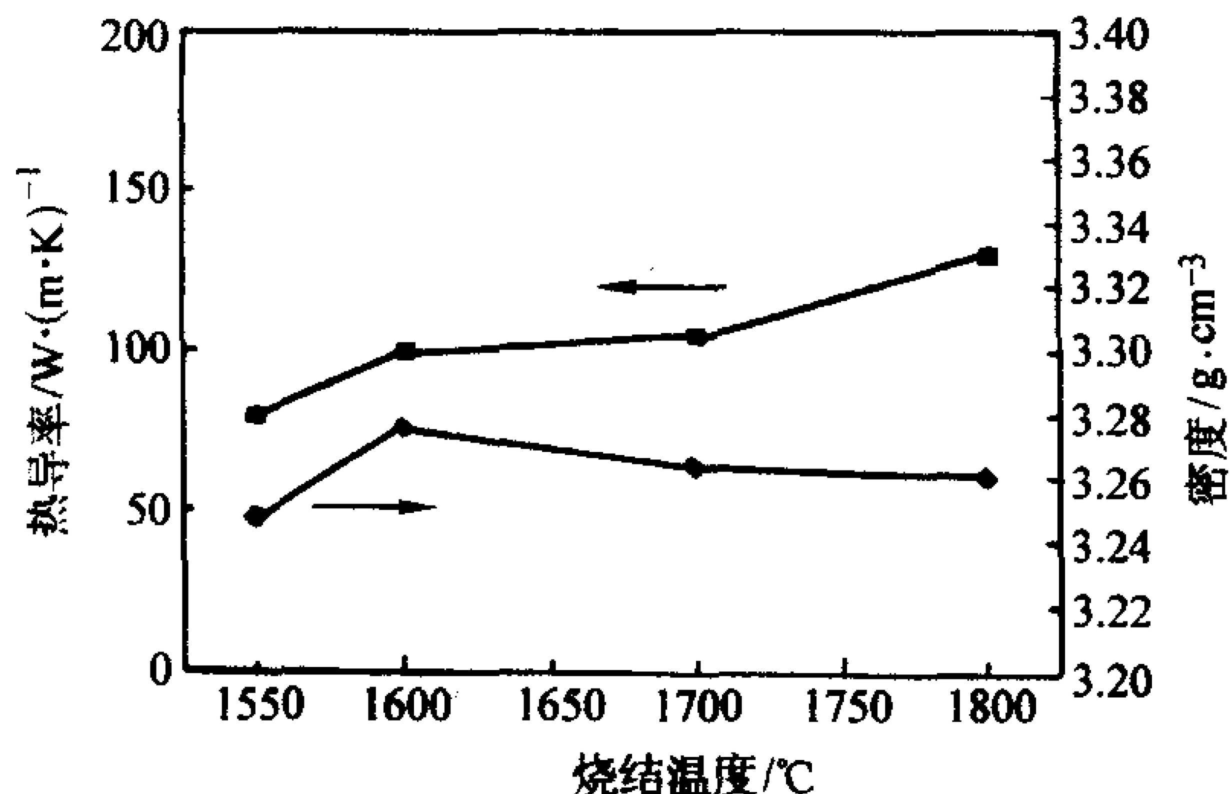


图 2.4-130　烧结温度对氮化铝陶瓷的密度和热导率的影响

少量的气孔，所以密度较低，从而热导率也较低。1 600℃密度虽然较 1 700℃、1 800℃时高，但其热导率却较低，这是由于温度升高促使致密化后残留的液相逐渐挥发，温度越高，挥发速度越快，同时晶粒长大，使密度更接近于 AlN 的理论密度，其热导率升高。

④ 烧结时间　烧结时间延长，AlN 致密度提高，从而热导率增加。添加 Y_2O_3-CaO-Li_2O 的 AlN 在 1 600℃烧结时密度和热导率与烧结时间的关系如图 2.4-131 所示，随着烧结时间的延长，热导率升高。图 2.4-132 为添加 8%（质量分数）Sm_2O_3 不同保温时间下 AlN 晶粒生长情况，随着保温时间延长，AlN 晶粒长大，并且样品趋向致密化。烧结时间除了影响 AlN 的密度以外，还会影响 AlN 的微观结构。掺杂 2%（质量分数）Y_2O_3 的 AlN 在 1 810℃烧结时，随着烧结时间的延长，第二相润湿性变差，而其分布更加均匀了，量也减少了，且气孔率也显著下降，热导率增加。尽管延长烧结时间可提高热导率，但能耗却增加了，故不宜过分延长烧结时间。

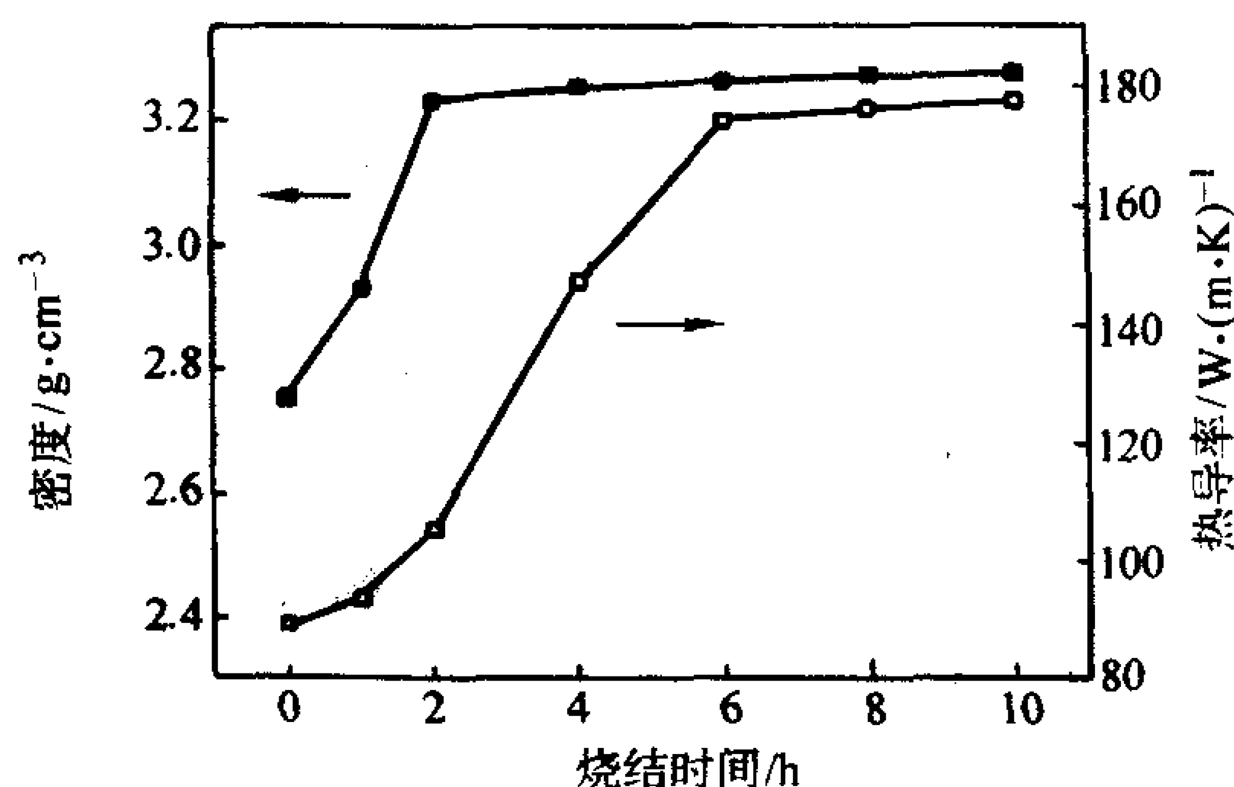


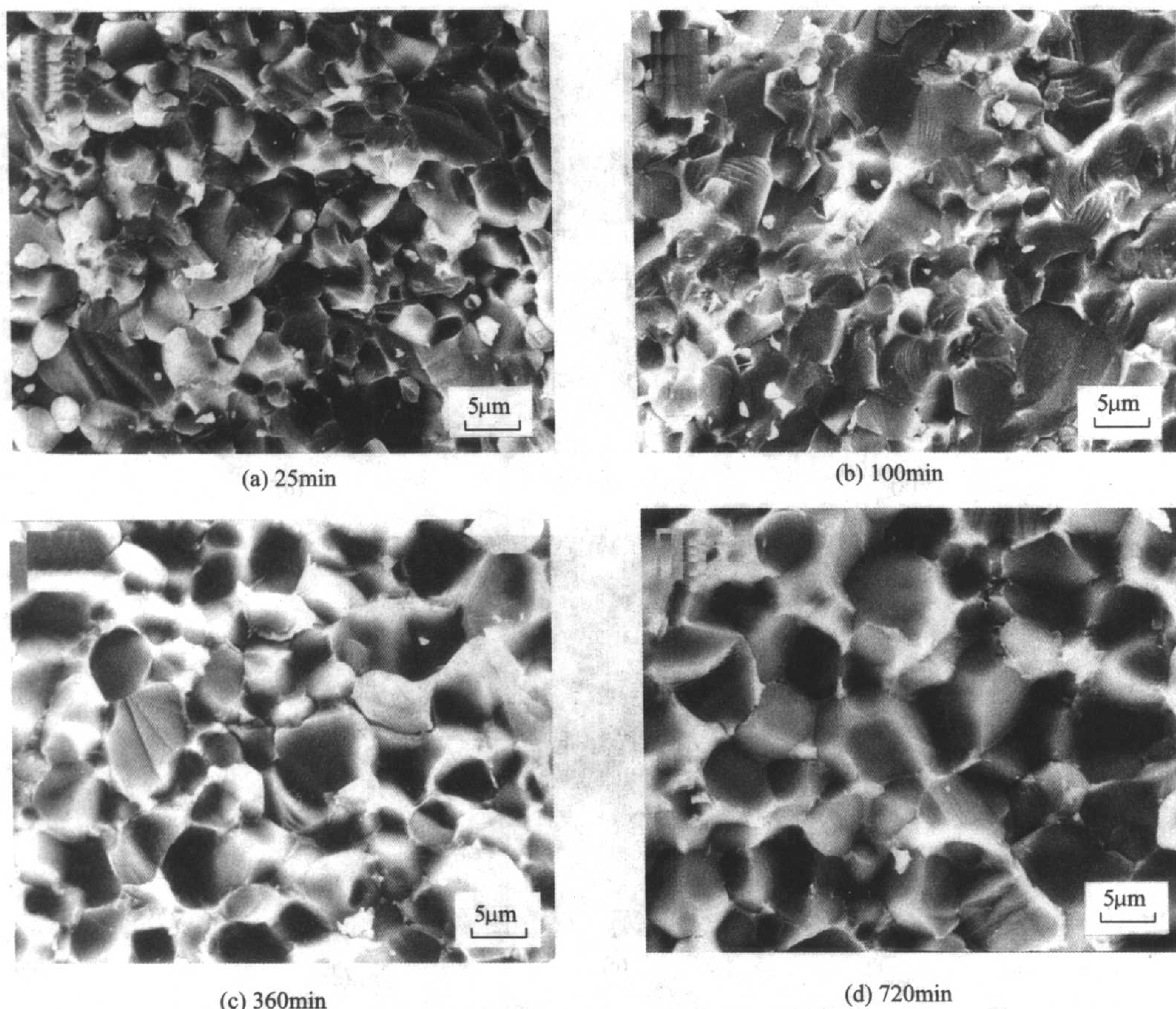
图 2.4-131　氮化铝陶瓷的密度和热导率与烧结时间的关系

⑤ 冷却速率　Weou-Ju Kim 的研究表明，掺杂 Y_2O_3 的 AlN 在 1 850℃～1 900℃烧结后以 3℃/min 的速度冷却后，第二相集中在 AlN 晶粒的二面角处，而以 60℃/min 冷却的 AlN 其第二相分布在三叉晶界处，因显微结构的不同而使慢冷 AlN 的热导率比快冷 AlN 的热导率提高 20～30 W/（m·K）。为了得到理想的显微结构，AlN 陶瓷烧结后不宜快速冷却。图 2.4-124 对比了不同冷却速度下得到的氮化铝陶瓷的热导率，结果发现，随着冷却速率的降低，氮化铝陶瓷的热导率提高。

⑥ 埋粉　埋粉条件对添加 Sm_2O_3 的 AlN 陶瓷的显微结构和热导性能也有影响，图 2.4-133 所示为添加埋粉和未加埋粉条件下样品的 TEM 形貌对比。加埋粉烧结试样的晶粒接近球形，尺寸分布不均匀，存在一定数量的小尺寸颗粒，晶界相含量较多，AlN 相不密接；不加埋粉烧结的试样晶粒形状接近于六边形，晶粒大小分布较为均匀，晶界相含量大为减少，AlN 相呈密接状态。

图 2.4-134 所示为添加埋粉和未加埋粉试样晶界相形貌的对比。结果发现，添加埋粉的试样中存在两种组成的晶界相，为 $Sm_4Al_2O_9$ 和 $SmAlO_3$，而不加埋粉的试样仅存在一种组成的晶界相，为 $Sm_4Al_2O_9$，而它因为较高的 Sm/Al 比，从而使得 AlN 晶粒内的 Al_2O_3 活性降低，从而提高了 AlN 陶瓷的热导性能。图 2.4-135 所示为以 Sm_2O_3 为烧结助剂、未加埋粉制备的氮化铝陶瓷的显微结构，从中可以看出试样晶粒发育得非常完善，尺寸分布非常均匀。

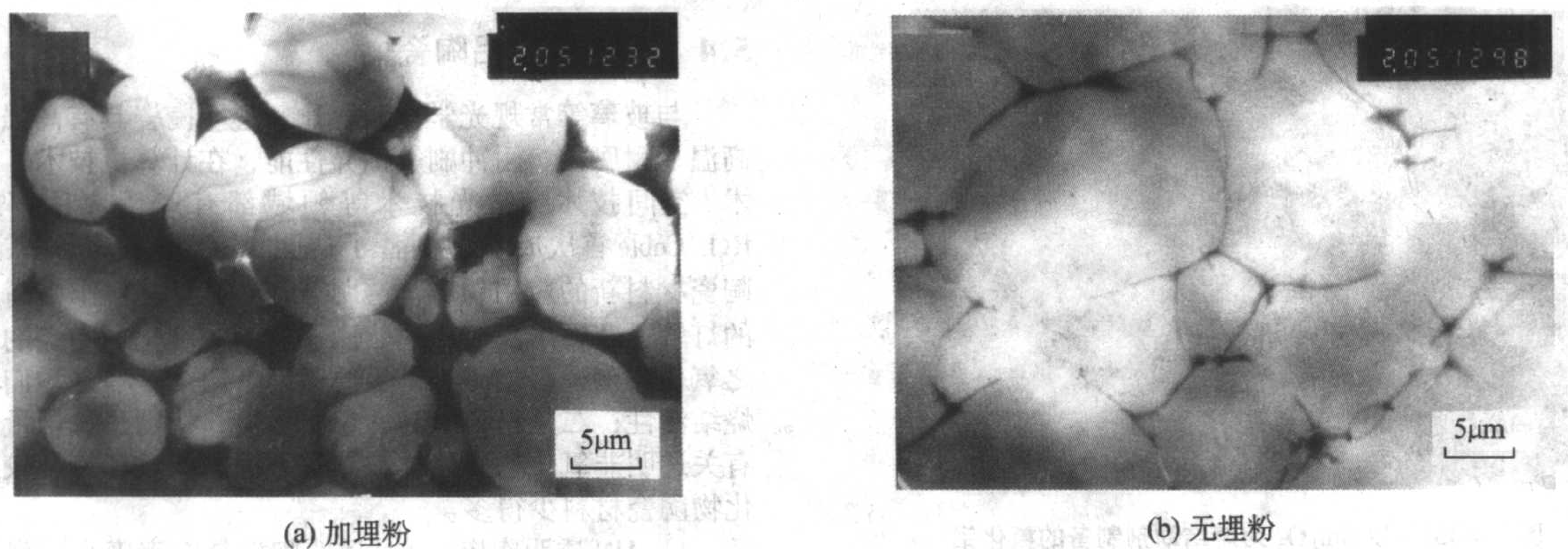
4）烧结后处理　AlN 的热导率受到晶界第二相的影响，为了减小这种不利影响，消除或减少第二相是必要的，为此可进行烧结后的热处理。Mitra 和 Dutta 研究了烧结后处理对添加不同量 Y_2O_3 的 AlN 陶瓷的影响，结果发现 $Y_3Al_5O_{12}$ 在



(a) 25min　(b) 100min

(c) 360min　(d) 720min

图 2.4-132　1 830℃下不同保温时间获得的 AlN 试样的断口形貌



(a) 加埋粉　(b) 无埋粉

图 2.4-133　AlN 试样 1 830℃烧结 360 min 后的 TEM 照片

1 850℃以下从晶格中吸取了溶解氧，但是当温度超过 1 850℃时挥发，$Y_4Al_2O_9$ 则在 1 850℃以下挥发。烧结后处理对 AlN 陶瓷的热导率产生有益还是有害影响，依赖于第二相的组成。添加 4.2%（质量分数）Y_2O_3 的 AlN 陶瓷的热导率在热处理后有所增加，而添加 1.8%（质量分数）Y_2O_3 的 AlN 陶瓷的热导率在热处理后则有所下降，这种反常现象可以认为是烧结体从环境中吸收了氧从而增加了晶格氧的结果。如在还原性气氛中退火处理可除去 AlN 中的氧和第二相。图 2.4-136 为添加剂为 3%（质量分数）（CaC_2-Y_2O_3-Li_2O）的 AlN 陶瓷的热导率随不同热处理时间的变化情况，从图中可以看出，随着保温时间的延长，晶粒长大，AlN 陶瓷的热导率提高。

Anil V. Virkar 的实验表明，随着退火时间的延长，晶界相和氧减少，从而热导率增加，并从理论上得出热导率 $\chi(t)$ 与退火时间 t 的关系为

$$\chi(t) = 1 - \exp[-(t/\tau)^m] \tag{2.4-43}$$

式中，τ 为弛豫时间，代表直接或间接影响热导率 κ 的间常数。例如通过扩散除氧是控制过程，则包含了必要的扩散系数。由此可给出烧结后热处理时间对热导率的影响曲线，随着时间延长，热导率升高，但不是线性关系，到一定时间后，热导率随时间趋于饱和，接近一常数。

5）其他影响因素　通过在 AlN 颗粒表面上的甲烷分解而使其涂覆 C 也能提高热导率，涂覆 C 后的 AlN 粉再与 Y_2O_3 混合，1 800℃烧结 1 h，AlN 晶粒表面的 C 与 AlN 晶粒表面的 Al_2O_3 发生碳热还原反应，同时还与第二相 $Al_2Y_4O_9$ 反应，最终形成 AlN、Y_2O_3 和 CO。在 AlN（Y_2O_3）中加入质量百分数为 0.56 的 C 后，热导率由未加 C 的 184 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ 提高到 224 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$。

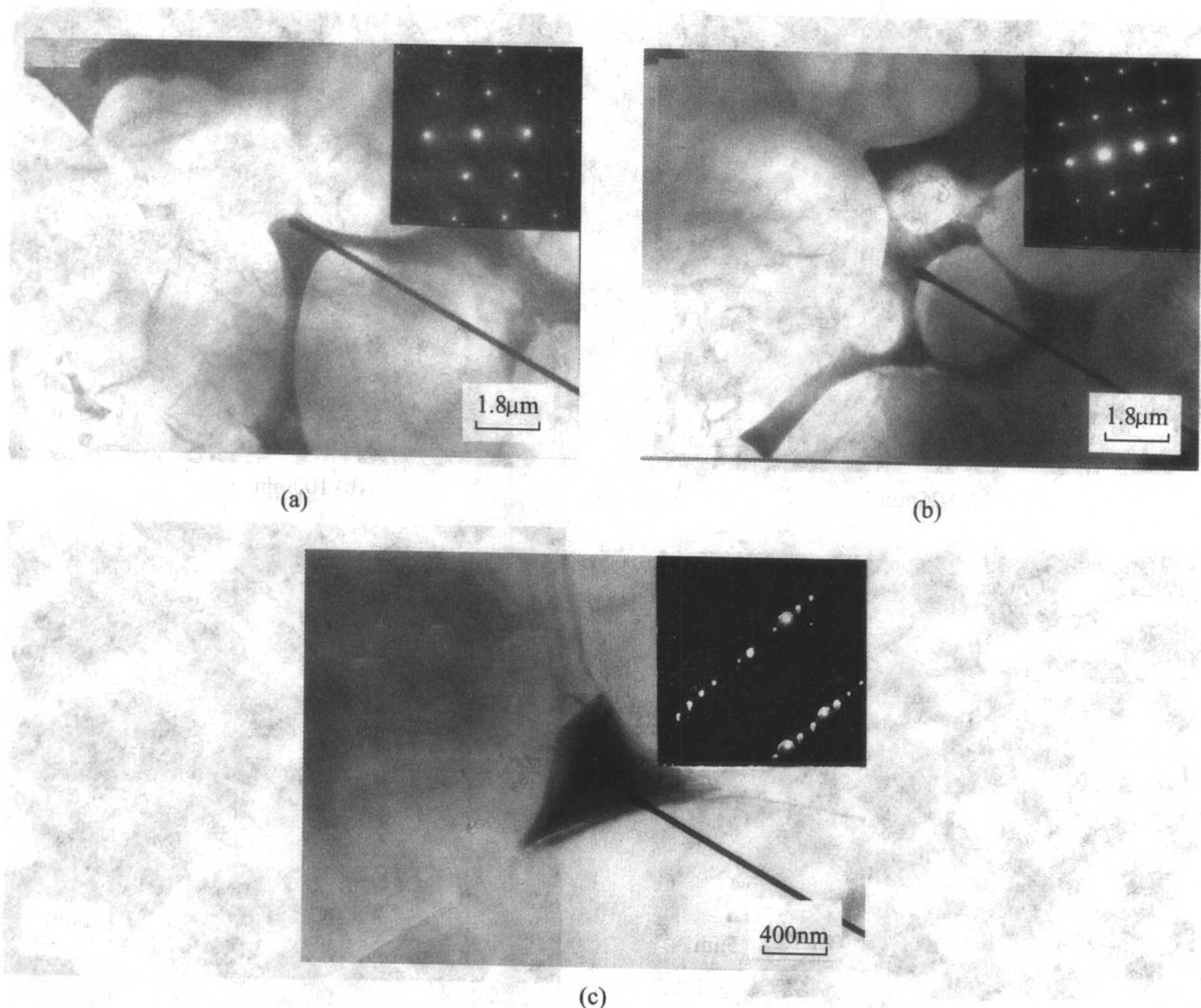


图 2.4-134　AlN 试样 1 830℃烧结 360 min 后的 TEM 形貌和第二相电子衍射谱
添加埋粉样品第二组成为：(a) $SmAlO_3$；(b) $Sm_4Al_2O_9$；(c) 未加埋粉样品第二相组成为 $Sm_4Al_2O_9$

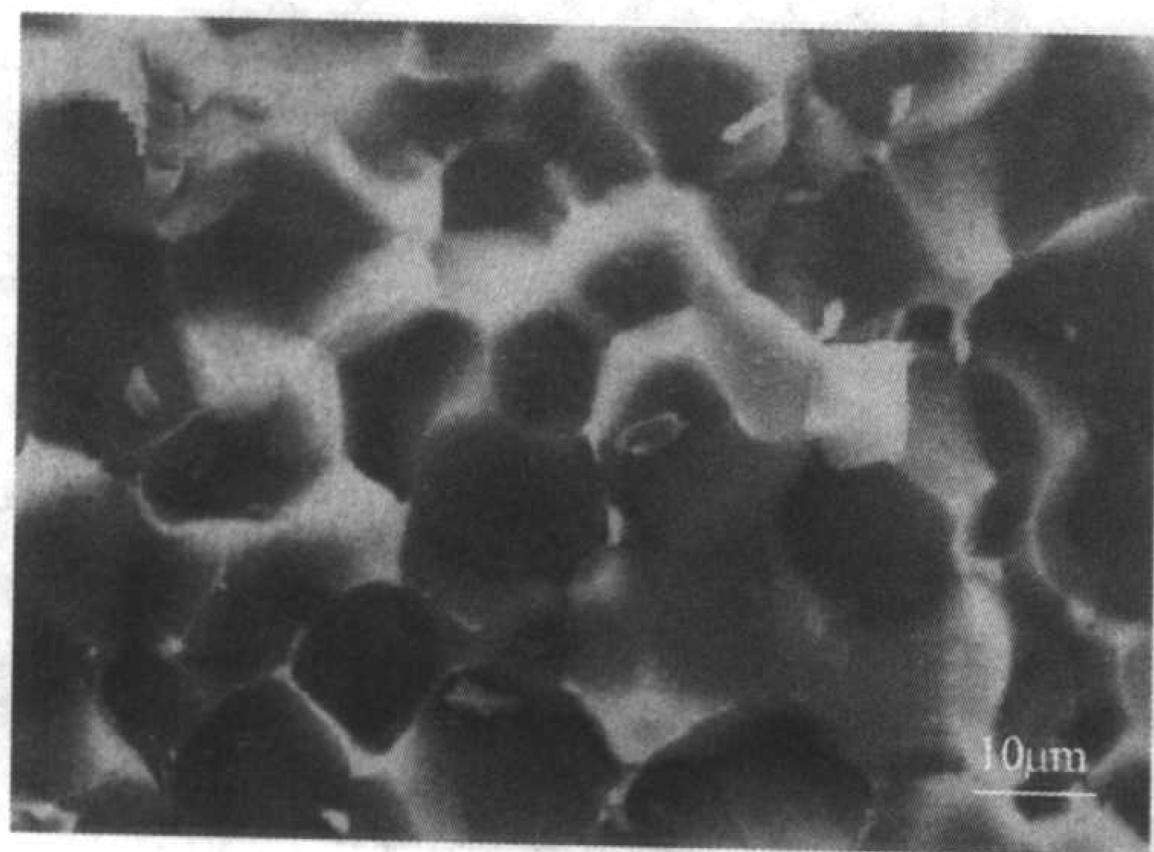


图 2.4-135　以 Sm_2O_3 为烧结助剂制备的氮化铝陶瓷的断口形貌

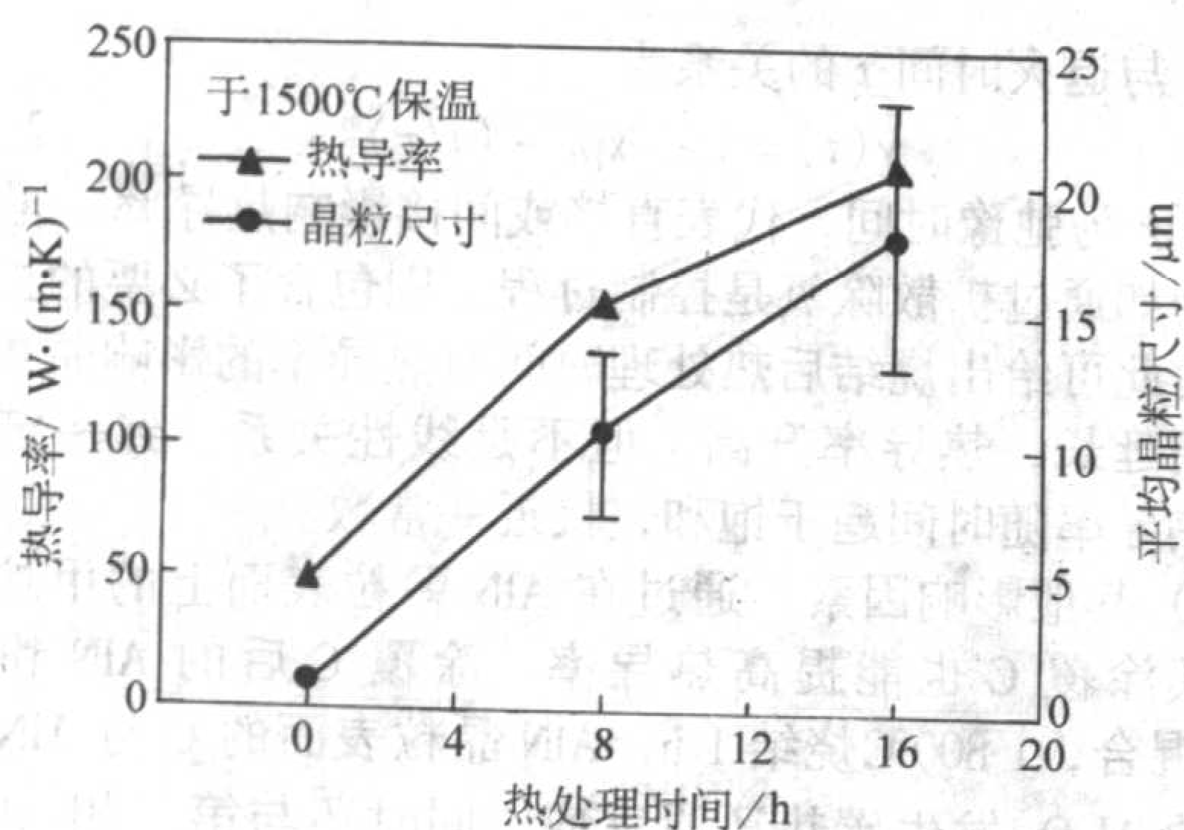


图 2.4-136　1 500℃低温烧结 2 h AlN-3%（质量分数）(CaC_2-Y_2O_3-Li_2O) 陶瓷 1 800℃保温下热导率、晶粒尺寸与热处理时间的关系

5.4　透明氮化铝陶瓷

与玻璃等常规光学材料相比，透明陶瓷具有高强度、耐高温、耐腐蚀、耐冲刷等优异性能，在计算机技术、红外技术、空间技术、激光技术等领域都有广泛应用。1962 年 R.L.Coble 首次成功地制备了透明 Al_2O_3 陶瓷材料，开辟了陶瓷材料新的应用领域，透明 Al_2O_3 陶瓷材料作为高压钠灯的灯管已获得广泛应用。然而，透明非氧化物陶瓷的制备较之氧化物陶瓷更加困难，主要原因有两个：一是它们较低的烧结活性；二是粉料中高的杂质含量，特别是氧含量。所以有关透明非氧化物陶瓷材料制备方面的文献和专利较透明氧化物陶瓷材料少得多。

1) AlN 透明陶瓷　AlN 透明陶瓷具有密度小、强度、韧度和硬度较高、线胀系数较低、热导率较高、高频介电性能好等优点，热压 AlN 透明陶瓷在 800～2 200 nm 波长范围的透光率在 50%～60%范围内，可用于高速半导体和微波器件窗口，因此对透明 AlN 陶瓷的制备也日益引起重视。

只有高纯、完全致密的 AlN 陶瓷才具有透光性，然而 AlN 粉合成过程中残留有杂质碳或其他金属杂质，AlN 很容易水解引入氧杂质，而且 AlN 是共价键化合物，纯 AlN 很难烧结达到完全致密，烧结助剂的使用虽能促进液相烧结，但也会带入杂质，所以 AlN 透明烧结体就更难制备了。国际上成功获得 AlN 透明陶瓷的报道极少，日本德山曹达公司的仓元信行等与中国的周艳平等报道了这一研究成果。

2) 影响 AlN 陶瓷透光性的因素　透明 AlN 陶瓷在原料、显微结构上有特殊要求，要制备透光性好的 AlN 多晶烧结体的首要条件是初始 AlN 粉料必须具备高纯度，尤其是 Si、Mg、Fe 的杂质含量均应很低，且氧含量要严格控制，而且必须（粉体本身及添加剂）纯度高、粒径分布要窄、晶界平

直完整、宽度在 1 nm 左右、缺陷密度低等。

3）AlN 透明陶瓷制备 Kuramoto 以 $3CaO \cdot Al_2O_3$ 作为烧结助剂，温度达 1 800℃时，AlN 迅速获得致密，但此时热导率仅为 90 W/（m·K），陶瓷中钙和氧的含量几乎没有改变，但1 800℃ 下保温 10 h 后，钙和氧的含量分别降为 0.01%和 0.16%，热导率增加至 175 W/（m·K），且呈半透明状，这是由于高温下保温时液相挥发，使第二相的含量减少的缘故。

周艳平等以碳热还原氮化法合成的 AlN 粉为原料，以 CaC_2 作为烧结助剂，在采用热压烧结致密化过程中，由于 CaC_2 的挥发从而使晶界得到净化，显微结构观察表明晶粒完整规则、紧密排列，高度致密化导致 AlN 陶瓷透明。图 2.4-137 所示为透明 AlN 陶瓷的红外谱，由图可见，波长越长，透过率越大，在波数为 1 684，即约 5.93 μm 处透过率达到最大值 17.4%，这一红外开关比氧氮化铝的 5.2 μm 和 β-sialon 的4.8 μm 长。图 2.4-138 显示两个晶粒的（$0\bar{1}0$）晶面几乎相连，形成小角晶界，夹角为 3°。图 2.4-139 给出了透明 AlN 陶瓷中经常可以观察到的典型的三叉晶界。三叉晶界面积很小，并且晶粒的棱角尖锐，所有晶粒边的夹角均大于 90°，表明三叉晶界处液相很少，晶粒不被液相所润湿，所

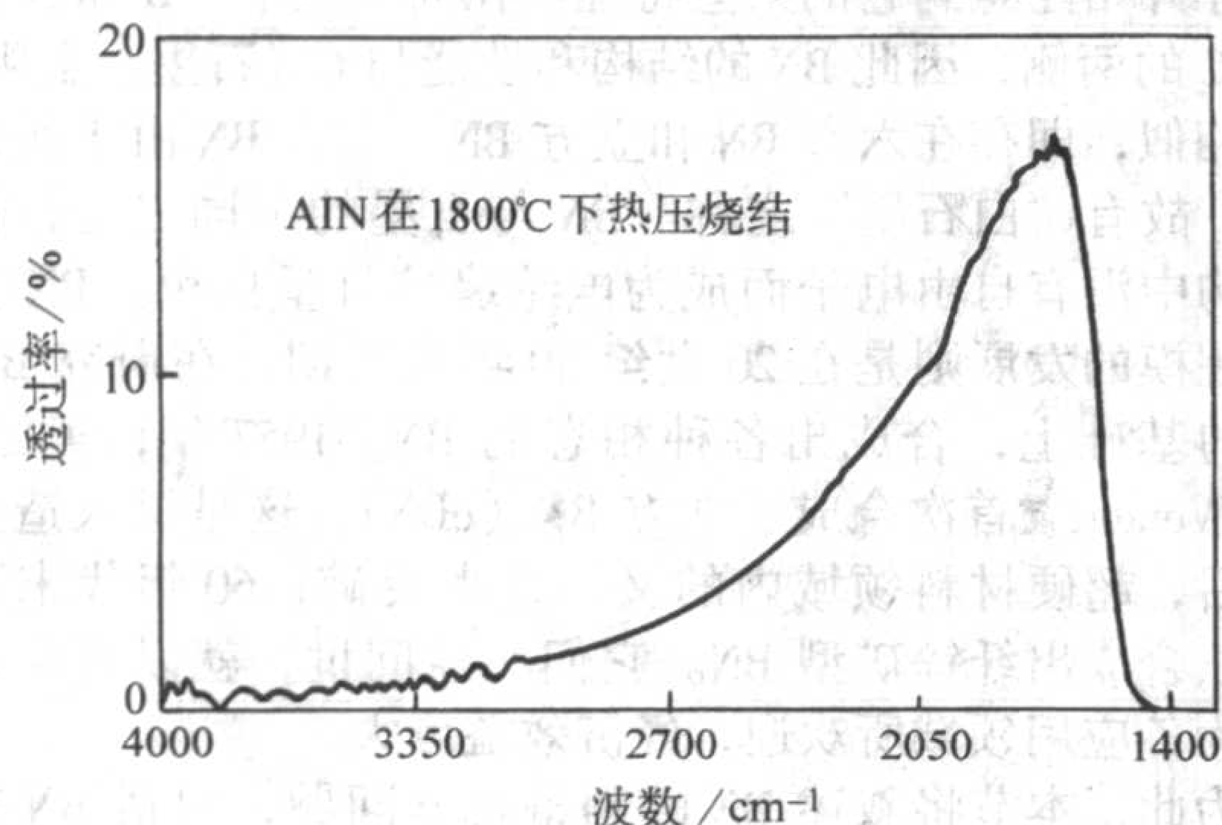


图 2.4-137 透明氮化铝陶瓷在红外波段（2 500～7 000 nm）的透光性能

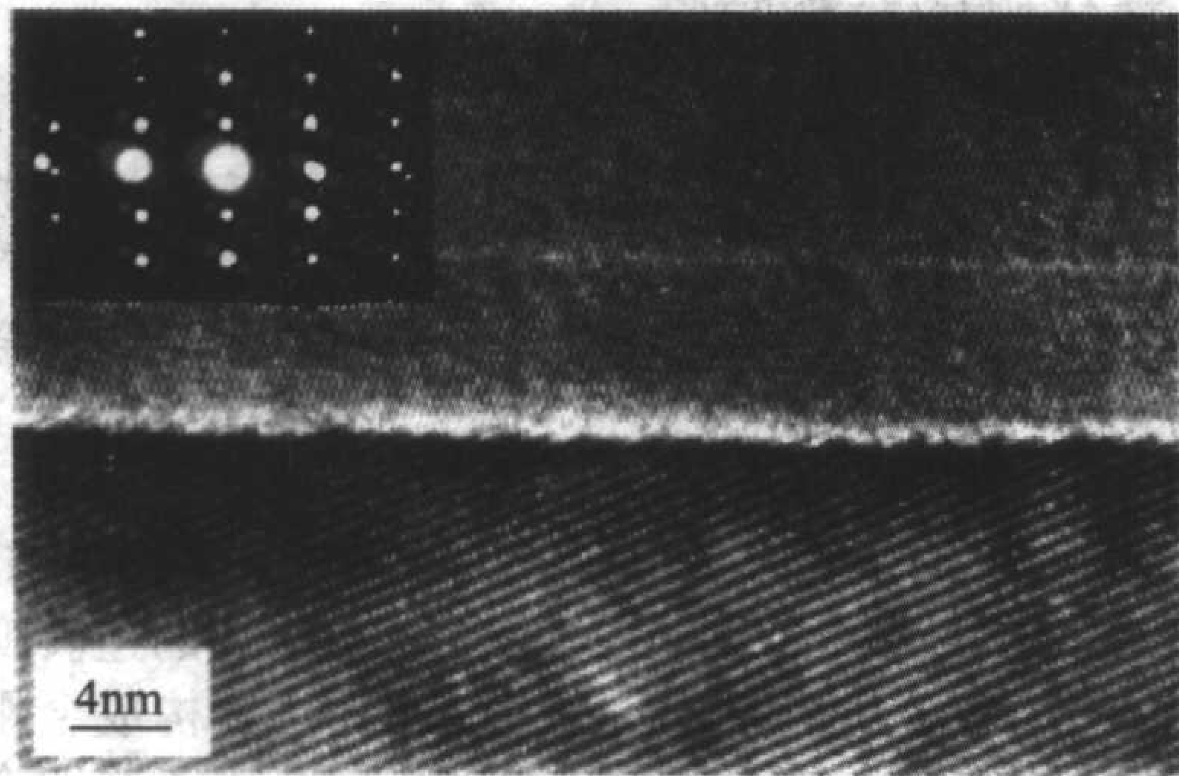


图 2.4-138 透明 AlN 陶瓷的晶界

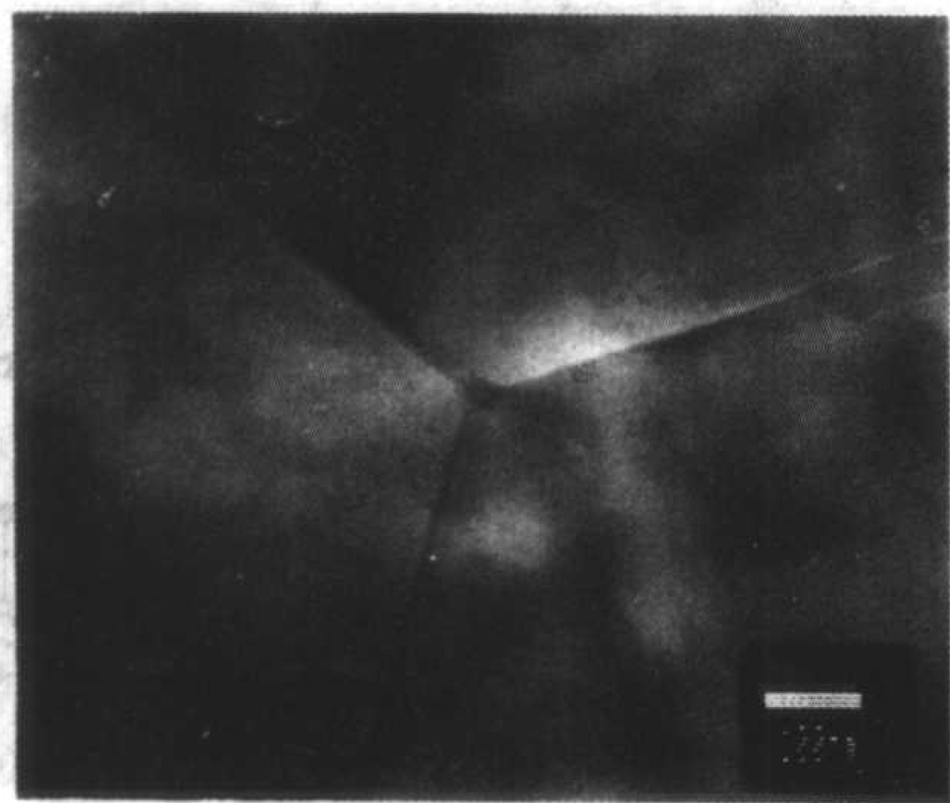


图 2.4-139 AlN 陶瓷三叉晶界的典型照片

以 AlN 晶粒接触紧密，晶粒之间无玻璃相，晶界结晶相和 AlN 共格，使 AlN 陶瓷呈现透明性。当 AlN 的纯度更高且热导率增加时，AlN 基片将具有更高的透光性。表 2.4-35 概括了透明 AlN 陶瓷的性能。

表 2.4-35 透明氮化铝性质

密度/g·cm^{-3}	3.260 8
维氏硬度/GPa	8.80
断裂韧度/MPa·m$^{1/2}$	5.42
抗弯强度/MPa	476
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	124
线胀系数/(25～400℃)/10^{-6} K^{-1}	4.8
介电常数(9.37 GHz)	7.3
介电损耗因数(9.37 GHz)	1.0×10^{-4}

5.5 氮化铝陶瓷的应用

AlN 陶瓷在导热、电绝缘、介电特性、与 Si 线胀系数匹配以及强度等方面的性能，适合作半导体基板材料，因此在电子工业特别是微电子技术中可替代 Al_2O_3、BeO。另外还可用作热交换材料、熔炼各种贵金属和稀有金属的坩埚，也可用作红外线、雷达波透过材料，因此 AlN 陶瓷是发展前景良好的高性能陶瓷。

1）半导体工业 AlN 陶瓷可用作高密度封装用大规模和超大规模集成电路基板、散热基片（图 2.4-140 和图 2.4-141）、大功率半导体器件的绝缘基片和晶振器基片（图 2.4-142），此外还在电力模块电路、可控硅整流器、大功率晶体

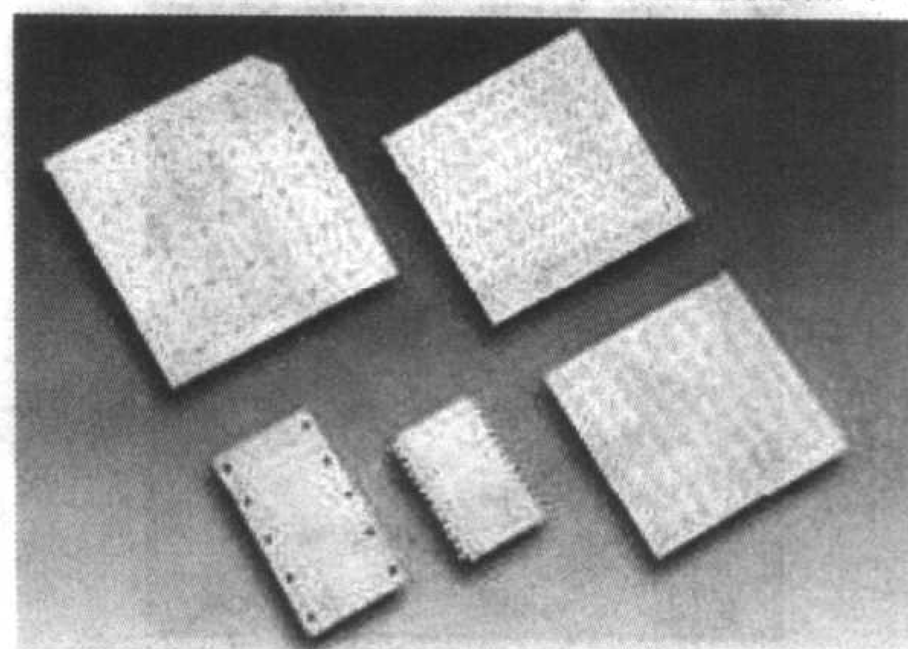


图 2.4-140 氮化铝激光打孔基片基板

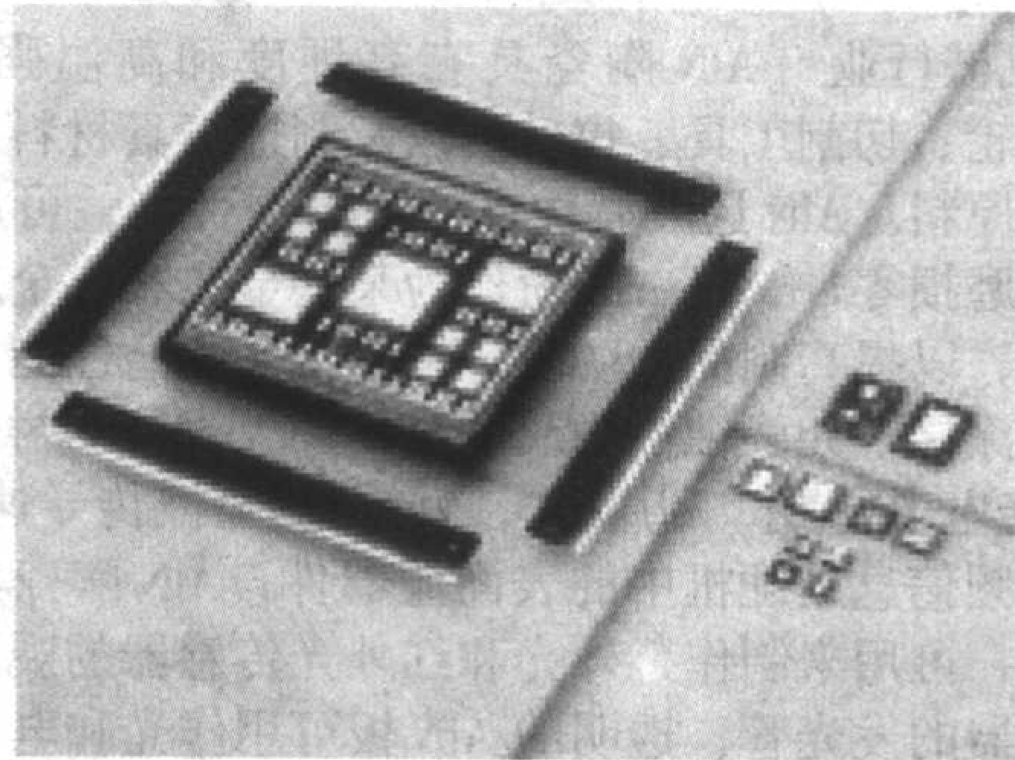


图 2.4-141 氮化铝封装基片

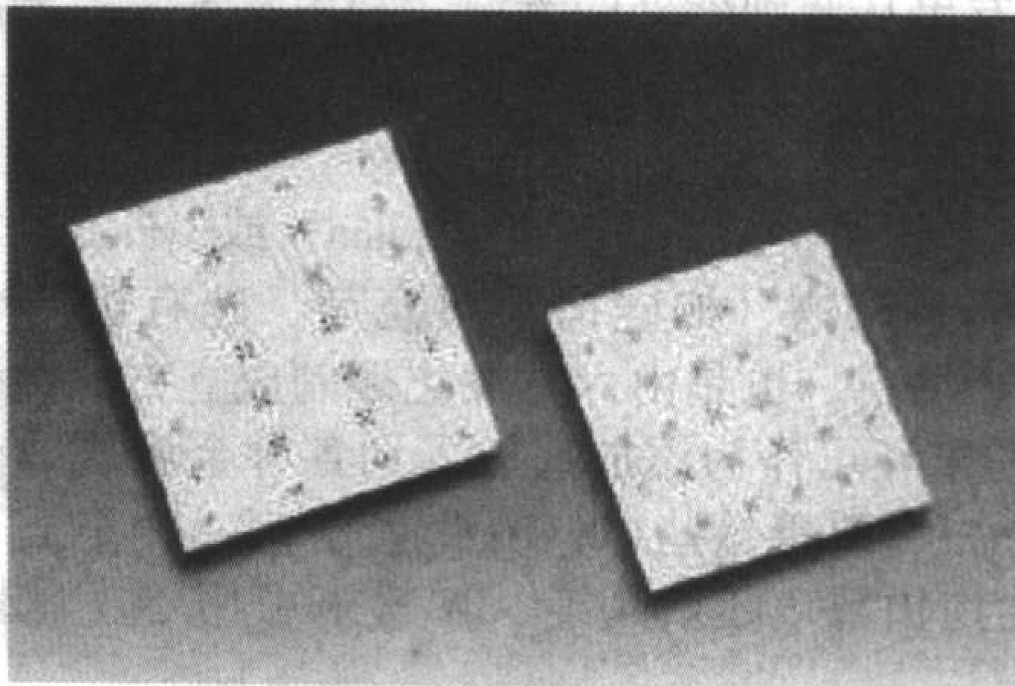


图 2.4-142 氮化铝晶振器基片

管、半导体激光器、固体继电器和开关电源等大功率器件上得到成功应用。

2) 化工冶金行业 利用 AlN 陶瓷高温耐火性、高温耐蚀性、高温稳定性、不为多种熔融金属和熔盐所浸润的特点，可作为金属增强和增硬的填充物、高级耐火材料的添加剂、耐热涂层等，也可制作生产各种工具钢、熔融铝、锡等各种金属和合金、玻璃、硼酸的熔体承受器、坩埚（图 2.4-143）、容器、浴槽、导电舟和电解槽衬里以及马弗炉、喷嘴等。AlN 可用作真空蒸发和熔炼金属的容器，特别适合用作真空蒸发 Al 的坩埚，因为 AlN 在真空中加热的蒸气压低，即使分解，也不会污染铝。AlN 用作热电偶保护套（图 2.4-144），在空气中 800～1 000℃铝池中连续浸泡 3 000 h 以上也没有被侵蚀破坏。在半导体工业中，用 AlN 坩埚代替石英坩埚合成砷化镓，可以完全消除 Si 对砷化镓的污染而得到高纯产品。

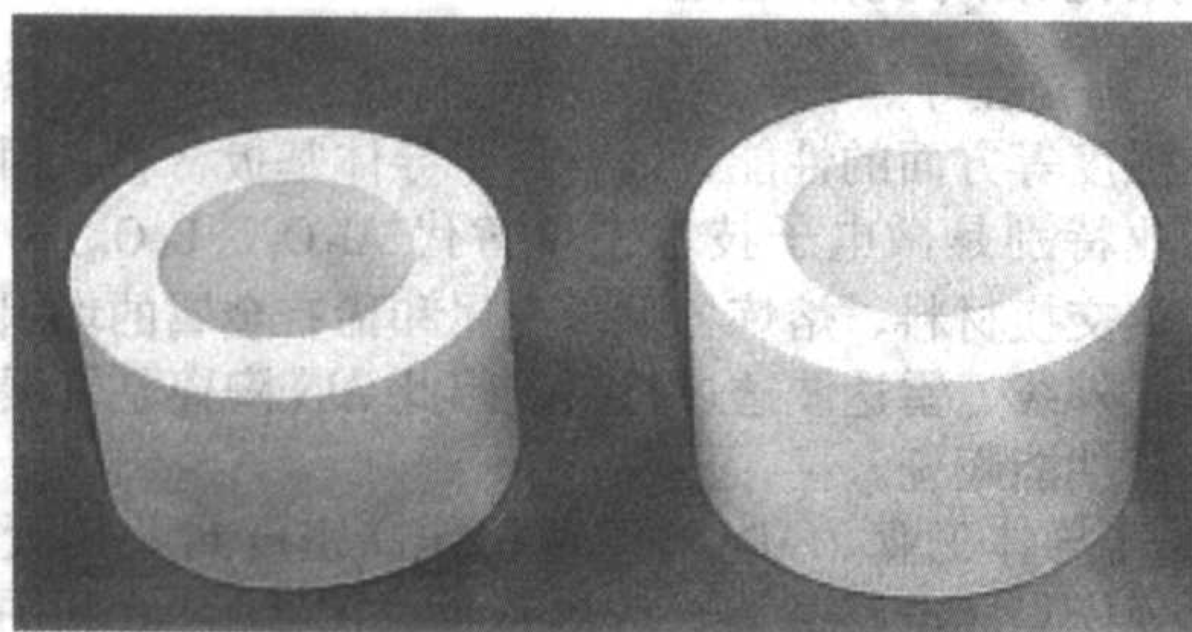


图 2.4-143 氮化铝陶瓷坩埚

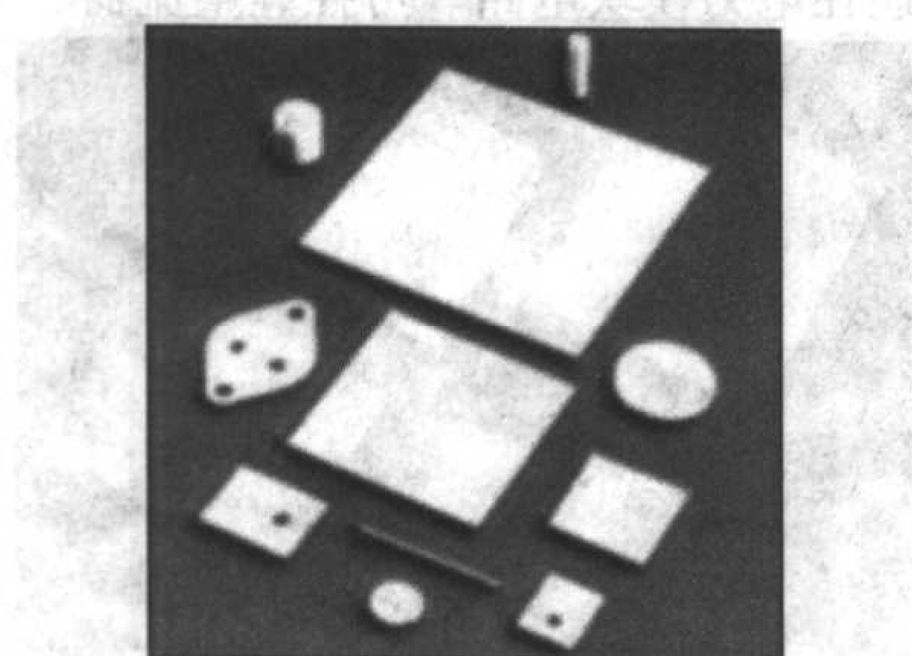


图 2.4-144 各种规格氮化铝部件

3) 机械行业 AlN 陶瓷具有高硬度和高温强度性能，可制作砂轮、切割工具、拉丝模以及制造工具材料、金属陶瓷材料的原料。AlN 还具有优良的耐磨损性能，可用作研磨材料和耐磨损零件。以 AlN 粉作为某些金属和非金属制品的表面涂层，以提高制品的防腐、抗氧化及耐磨性能；也可用作防腐蚀涂层，如腐蚀性物质的容器和处理器的衬里等。

4) 光电子行业 利用 AlN 陶瓷的高声波传导速度特性，可用作高频信息处理机中的表面波器件；AlN 陶瓷具有良好的光透性，可用来制作紫外光和红外光传感器的观察孔材料以及照明器的发光管；透明的 AlN 板可用作光和电磁波的高温窗口（图 2.4-145）；AlN 与 GaN 合金可制成 AlGaN 基的光学仪器，发出从蓝到紫外的光波。利用 AlN 陶瓷光波发射性能，可用来制作雷达的荧光屏材料以及在高温下具有光透性的特殊材料。

5) 制造行业 AlN 是赛隆（sialon）或 syalon 类材料的原材料、合成多聚物（如硅橡胶填充剂、硅有机结合剂密封胶）的导热填料，也是由六方氮化硼制成立方氮化硼的催化剂。AlN 粉末还可作为添加剂加入到各种金属或非金属（如 SiC 陶瓷）中以改善这些材料的性能。

6) 生物领域 超细高纯 AlN 粉末可用于生物陶瓷等高技术领域。

7) 军工 AlN 还可用于制作钢盔和热交换器等。



图 2.4-145 半透明氮化铝陶瓷

6 氮化硼陶瓷

一百多年前氮化硼（BN）在贝尔曼的实验室中首次被合成后，长期以来只是被当作化学珍品。到了 19 世纪初，人们才开始注意到它的某些特性。在周期表中，B 和 N 分别位于 C 的两侧，因此 BN 的结构和性能与 C（石墨、金刚石）极为相似，即存在六方 BN 和立方 BN。六方 BN 由于颜色为白色，故有“白石墨”之称。BN 与石墨的不同之处，在于其结构中没有自由电子而成为电绝缘体且呈白色。BN 获得较大规模的发展则是在 20 世纪 50 年代后期，在研究 BN 相转变的基础上，合成出各种相态的 BN。1957 年，美国 GE 公司 Wentorf[1] 首次合成了立方 BN（cBN），这是继人造金刚石之后，超硬材料领域内的又一重大突破；60 年代末采用爆炸法合成出纤锌矿型 BN。它们一经问世，就以其优越的性能为各应用领域所欢迎，经济效益巨大。

为此，本节将叙述 BN 的制备科学问题，包括 BN 粉体的合成（六方 BN 和立方 BN）、成形工艺、致密化技术及材料的应用。

6.1 氮化硼的结构特性

(1) 晶体结构

BN 的相对分子质量为 24.83，理论含氮率为 56.5%（质量分数）。BN 有三种结晶构造：类似于石墨的六方 BN（hBN 或 gBN）、密排六方 BN（wurtize BN，wBN）和类似于金刚石的立方 BN（cBN 或 zBN），它们的原子排列如图 2.4-146 所示。hBN 在常压是稳定相，wBN 和 cBN 是高压稳定相，常压则是亚稳相。hBN 在高温、高压下转变为 wBN 或 cBN。cBN 常压下在空气中高于1 400℃ 开始发生向 hBN 的逆转变。高压相 BN 晶体中的结合键与金刚石基本相同，构成金刚石结构，按 sp^2 四面体杂化轨道相互成键，一个原子与四个相邻的异类原子形成四个饱和的共价键，键的结合力和方向性很

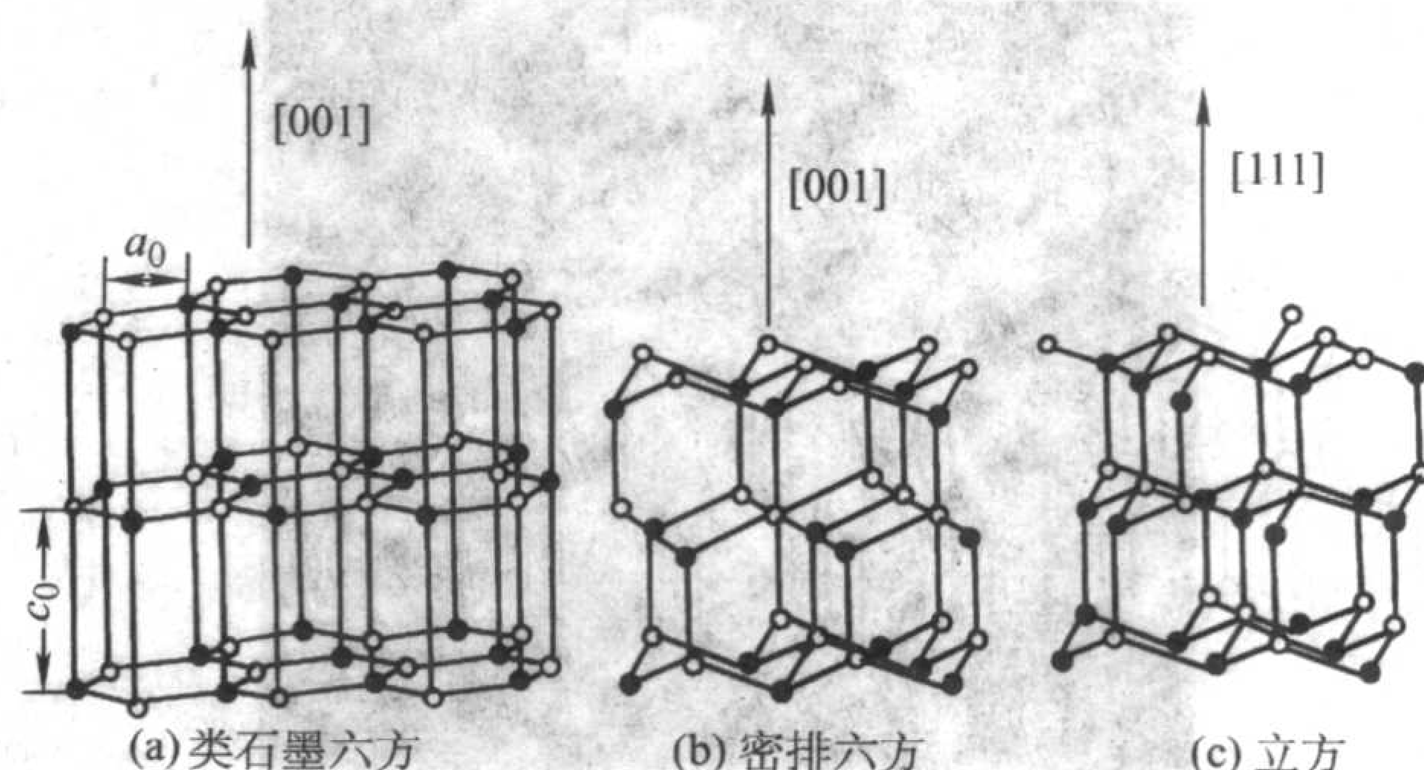


图 2.4-146 氮化硼原子排列

强，因此具有接近金刚石的硬度和很高的抗压强度。所不同的是，金刚石是同类碳原子的结合，而高压相 BN 是氮、硼原子的键合，高压相 BN 还存在一定的离子键。

1）类石墨六方氮化硼　hBN 属六方晶系，具有类似石墨的层状结构，每一层由 B、N 原子相间排列成六角环状网络，层间为原子键结合，结合弱，故易剥落；而层内 B、N 原子间则依靠强共价键和某种偶极矩力的作用，层内部的结合紧密，结构紧凑，所以许多性能具有方向性。层内 B—N 原子间距为 0.142 nm，弹性模量为 910 GPa；而层间原子间距为 0.335 nm，弹性模量只有 30 GPa。BN 与石墨不仅在结构上一致，而且晶格常数十分相近，见表 2.4-36。

表 2.4-36　BN 与石墨晶格常数对比

项目		BN 六方晶体	石墨六方晶体	BN 立方晶体	金刚石立方晶体
晶格常数 /10^{-1} nm	a	2.504	2.461	3.615	3.560
	c	6.661（3.330）①	6.740（3.37）①		
密度/g·cm^{-3}		2.25	2.37	3.48	3.51
原子间距/nm		B—N：0.1446	C—C：0.142		

① 为层间距。

BN 由于层内原子堆积方式不同，存在多种结构形态的 hBN 六方氮化硼。在 1 700～1 900℃或更高温度时合成的 BN 含量较高，颗粒也比较粗，结晶全是石墨型的完整六方晶型。但在 1 000～1 200℃或更低温度下合成的 BN 则含量就低一些，晶体结构也不完整，而且由于所用原料的不同而有介石墨型的不完整结构和几乎完全没有三维有序性的乱层结构的差别。hBN 晶体结构的三维有序程度通常用石墨化指数 G.I 值表示：G.I =（$S_{(100)}$ + $S_{(101)}$）/$S_{(102)}$，式中，$S_{(100)}$、$S_{(101)}$、$S_{(102)}$ 为 hBN 相应晶面的积分反射强度。几种 hBN 的合成方法和结构完整性见表 2.4-37。

表 2.4-37　几种 hBN 的合成方法和结构完整性

合成方法（+ NH_3 + N_2）	合成温度/℃	晶体结构	晶粒尺寸/μm
$Na_2B_4O_7$ + CO（NH_2）$_2$	1 900	完整石墨型	1.5～3.0
B_2O_3 + Ca_3（PO_4）$_2$	900	不完整石墨型	0.05～0.45
$Na_2B_4O_7$ + NH_4Cl	1 000	亚完整石墨型	0.08～0.32
H_3BO_3 + CO（NH_2）$_2$	900～1 200	不完整石墨型	0.13～1.3
BCl_3 + NH_3	900	乱层	0.04～0.2
$Na_2B_4O_7$ + NH_4Cl 料 1 800℃ N_2 处理		完整石墨型	
H_3BO_3 + CO（NH_2）$_2$ 料 1 800℃热压		完整石墨型	

2）密排六方氮化硼和立方氮化硼　高温高压下 hBN 在静高压作用下可转变为 wBN，也可以转变为 cBN，究竟转变为哪一种结构，则取决于温度和压力条件。BN 的 *p-T* 相图如图 2.4-147 所示，由图可知，wBN 的稳定区、cBN 的稳定区、cBN 和 wBN 的平衡线。在 10～12 GPa 以上，hBN→cBN 的转变以极高的速度进行。

wBN 具有纤锌矿的晶体结构，故称为纤锌矿型 BN，与六方金刚石相对应。cBN 具有闪锌矿型结构，又称为闪锌矿型 BN，与立方金刚石相对应。cBN 与立方金刚石有相似的结构和相近的晶格常数。

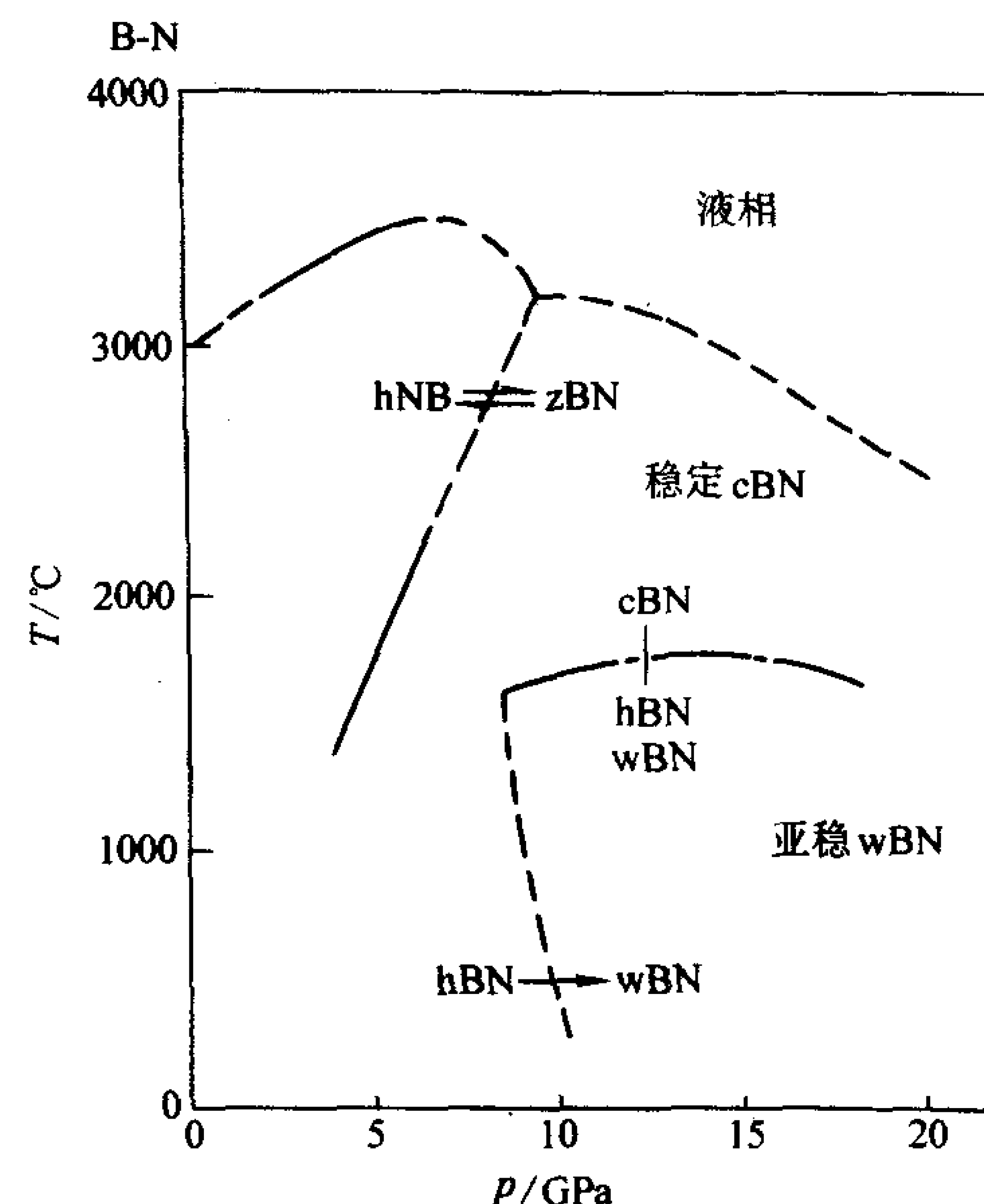


图 2.4-147　BN 的晶体结构和相图

（2）物理化学性能和力学性能

BN 的三种晶体结构，其中 hBN 和 cBN 在结构上完全不同，因此两者性能上存在着巨大差异；而 wBN 与 cBN 的性质十分相似，它们的密度仅相差 1%[7,8]。下面就 hBN 和 cBN 的性能叙述如下。

1）六方氮化硼（hBN）

① 外观与密度　BN 的理论密度为 2.27 g/cm³，BN 粉末具有松散、润滑、质轻、易吸潮等性质，颜色洁白，制品呈象牙白色。

② 热学性质　BN 无明显熔点，只有在高于 3 atm（1 atm = 101 325 Pa）的氮压力、3 000℃以上才能熔化；在 1 atm 的氮气中，3 000℃则发生升华。BN 在 1 390℃时其稳定性仍很好，分解压仅 0.013 3 Pa，温度升高到 2 045℃时分解压达到 21.014 kPa，至 2 727℃时其分解压几乎达 0.101 MPa。

BN 在氮气或惰性气氛中的最高使用温度可达到 2 800℃，在氮气氛中甚至加热到 3 000℃也不分解，但在氧化气氛中稳定较差，使用温度只能限于 900℃以下。在连续和强烈的加热情况下，BN 会燃烧，火焰呈绿白色，同时出现 B_2O_3 烟。BN 的部分热力学数据如下。

质量热容：$c_p = 1.8 + 3.62\times10^{-3}T$ cal/（℃·equiv）

标准生成热：$\Delta H^\circ_{298} = -60.7\pm2.5$ kcal/equiv

自由能：$\Delta G_T = 26\,000 - 9.7\,T$ kcal/equiv

标准熵：$\Delta S^\circ_{298} = 3.67\pm0.05$ cal/（℃·equiv）

表 2.4-38 列出了 BN 与其他陶瓷材料热性能的比较。表 2.4-39 和表 2.4-40 分别为不同温度下热压 BN 的线膨胀系数和热导率，由表可知，BN 陶瓷的性能有明显的方向性。

表 2.4-38　氮化硼与其他陶瓷材料的热性能比较

项目	BN	BeO	Al_2O_3	滑石瓷	ZrO_2	氟树脂	石英玻璃
最高使用温度/℃	空气 900 氮气 2 600	2 000	1 759	1 100	2 000	250	1 300
热导率 /W·(m·K)$^{-1}$	25.1	255	25.1	2.51	2.09		1.67～4.18
线胀系数 (20～1 000℃) /10^{-6} K^{-1}	2～7.5	7.8	8.6	8.7	1.0		0.5

表 2.4-39　热压氮化硼的线胀系数

项目	方向	300℃	700℃	1 000℃
线胀系数 $/10^{-6}\ K^{-1}$	平行热压方向	10.15	8.06	7.51
	垂直热压方向	0.59	0.89	0.77

表 2.4-40　热压氮化硼的热导率

项目	方向	300℃	500℃	700℃	900℃	1 100℃
热导率 $/W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	平行热压方向	15.1	14.2	13.4	12.5	12.1
	垂直热压方向	28.8	28.0	27.2	26.3	26.8

BN低的线胀系数及高热导率，使该材料的抗热冲击性相当优良，材料反复经受强烈热震也不破坏。例如，热压BN试样在1 000℃温度场中保持20 min后，立即移入空气中冷却或用风扇冷却至室温，再送回1 000℃的温度场中，如此反复冷热循环数百次也不见材料开裂破坏。但经过这样反复热震后的材料，其强度有所降低，降低幅度取决于BN的纯度及试样的大小而不等，最高可达30%。受潮的试样直接投入600℃以上的炉内会发生破碎，这种现象可解释为由于受潮而在内部形成的水化物（H_3BO_3之类）受热后急速分解时形成的水蒸气的压力所造成。除此之外，由于热压BN在固体结构上存在细微孔隙和表面微裂纹等缺陷，因此与液体介质接触后，吸附介质的劈裂作用也是碎裂的一个重要因素。

③ 电学性质　常见的工程材料，导热与导电性能一般总是一致的。与一般工程材料不一样，BN晶体中热量的传递不是通过电子的自由移动或碰撞，所以BN是优良的绝缘体，在高温下使用很稳定，而是通过晶格的振动传递热量的，BN的原子量较小，自由间距又较大，所以对热传递较好，具有良好的热导性。高纯度BN在干燥环境下，其最大体积电阻值可达$10^{16}\sim10^{18}\ \Omega\cdot cm$，即使在1 000℃，电阻率仍为$10^4\sim10^6\ \Omega\cdot cm$，其电阻随温度变化，见表2.4-41。随着相对湿度的升高，BN电阻值有所下降，见表2.4-42。BN的介电常数ε值为3～5，在陶瓷材料中是比较小的，介质损耗为$(2\sim8)\times10^{-4}$（潮湿度对其有较大的影响），但有很高的击穿电压，约为Al_2O_3材料的4倍，可达到30～40 kV/mm，因此BN作为高频绝缘、高压绝缘、高温绝缘的材料是理想的。

表 2.4-41　热压氮化硼体积电阻与温度的关系
（1 800℃，30 MPa热压试样）

温度/℃	25	100	300	500	700	900	1 000	1 500
电阻率/Ω·m	10^{16}	10^{16}	10^{15}	10^{12}	10^{10}	10^{7}	10^{5}	10^{2}

表 2.4-42　氮化硼的体积电阻与相对湿度的关系

相对湿度/%	20	50	90
体积电阻/Ω·m	1×10^{12}	7×10^{10}	5×10^{9}

④ 化学稳定性　BN粉末的抗氧化能力较差，在空气中770℃左右就开始氧化，赤热状态下被氧化分解成B_2O_3和N_2，氧化的速度和程度与BN材料中的B_2O_3含量有关，纯BN的氧化作用随温度升高而剧烈进行，而含有14%B_2O_3的BN则略好一些，这是由于大量B_2O_3的存在阻碍了氧化作用，但在更高温度下，B_2O_3将挥发，BN的氧化剧烈发生。BN在氢气氛中不太稳定，在1 600℃就开始剧烈分解，但在惰性气氛（Ar、N_2）中，可一直稳定到2 500℃以上的高温。BN对碘蒸气是相当稳定的，但对氯气的稳定性只能维持在较低温度下，在较高温度时会被Cl_2侵蚀。例如，在700℃的Cl_2中暴露20 h，重量损失0.25%；在1 100℃暴露20 h，失重高达17%。BN与一氧化碳气体无反应，但对碳的稳定性在1 700℃以下比氮化铝、氮化硅、氧化铝、氧化锆、氧化镁等材料要稳定一些。在Ar气氛中，BN从1 720℃开始与石墨发生作用，在2 000℃以上与石墨反应生成碳化硼和氮气。真空对BN来说并非是理想的环境，在1 800℃、真空度为0.532 Pa时就迅速分解，不过在1 400℃以下其稳定性还是相当好的。

纯BN的热压制品具有很好的抗潮性，即使长期暴露在大气中，对敏感的介电性能的影响仍然很小；浸在70℃的水或酒精中相当稳定，浸泡20 h也无明显变化。但如果长时间浸泡在沸水中，则会发生水解变为氧化硼和氨，反应式为：$2BN+3H_2O\rightarrow B_2O_3+2NH_3$。含有$B_2O_3$成分的BN热压制品对水的稳定性较差，这是由于试样强烈水化，形成硼酸产物溶解在水中，其水化反应式为$B_2O_3+3H_2O\rightarrow 2H_3BO_3$。

BN的化学性质，一般可用“惰性”二字形容。对大多数酸、碱、金属和玻璃熔渣都有极好的稳定性，对极大多数的金属（如铜、不锈钢、铁、锗、铋、铝、锑、锡、铟、镉、铅、镍、锌、黄铜等）或玻璃熔体（如钠玻璃、冰晶石）既不润湿也不发生反应，是熔制各种金属理想的坩埚材料。但三氧化二锑、七氧化二铬、三氧化钼、三氧化砷等在一定条件下会与BN作用。高铅玻璃釉在850～900℃空气中熔化，对BN有侵蚀作用，但在惰性气体或氮气中则无侵蚀作用。磷酸硼在1 400℃氮气中对BN有侵蚀作用。碳酸钾在800～900℃时与BN有作用。BN对硫酸不起作用，但在20%浓度的硫酸中会溶解。BN对各种酸、碱的稳定性见表2.4-43。

表 2.4-43　热压氮化硼试样对酸、碱的稳定性

项目	试样尺寸6 mm×12 mm×50 mm，浸泡时间7天					
	20%NaOH	浓H_2SO_4	20%H_2SO_4	浓H_3PO_4	浓HF	浓HNO_3
重量损失/%	8.9	无	10.7	1.3	17.5	8.9
强度损失/%	8.2	无	60	2.23	55	70

⑤ 力学性能　BN在陶瓷材料中属一种软性材料，莫氏硬度仅为2，自润滑性好，机械强度低，但比石墨高（见表2.4-44），在高温下没有像石墨那样的负载软化现象，可以在高温下发挥其特性。BN的力学性能主要受材料中杂质含量的影响，最典型的是B_2O_3，它作为结合剂对固体BN的结合起着重要的作用，一旦温度升高特别在超过B_2O_3的熔点时，BN的相互结合力减弱，其材体的强度就急剧下降。如含有B_2O_3的BN，室温抗弯强度可以达到100 MPa，1 000℃时只有14 MPa；室温下弹性模量为8 410 MPa，1 000℃时仅为710 MPa，因此制备好的BN样品必须密封保存，以防止样品潮解，影响材料性能，表2.4-44列出了热压BN材料的力学性能。BN的另一特点是机械加工性好，可以像石墨一样容易地干法车、铣、钻、磨、切，并且由于BN比石墨更加致密，故加工精度高，因此可以制备各种复杂形状的制品。

表 2.4-44　热压氮化硼材料机械性能

结构强度/MPa	氮化硼		石墨	氧化铝
	平行热压方向	垂直热压方向		
抗压强度	315	238	35～80	1 200～2 900
抗弯强度	60～80	40～50	15～25	
抗拉强度	110	50		210
弹性模量	84×10^3	84×10^3		370×10^3

2）立方氮化硼（cBN）

① 外观与密度 cBN 通常为黑色、棕色或暗红色的晶体，也有白色、灰色或黄色的成品出现，主要随合成时所用的催化剂不同而存在差异。

② 热学性质 cBN 像 hBN 一样，具有良好的导热性、耐热性能和热稳定性。cBN 耐热性可高达 1 400 ~ 1 500℃，比金刚石耐热性（700 ~ 800℃）高得多，因而在高温下仍能保持足够的强度和硬度。cBN 的导热性大大高于高速钢及硬质合金，仅次于金刚石。

③ 半导体性质 cBN 具有良好的半导体特性，是既可 n 型掺杂、又可 p 型掺杂的宽禁带半导体材料，因而在微电子、光电子等领域具有广阔的应用前景。与硅半导体相比，cBN 在许多方面的性能指标显示出它的优越性（见表 2.4-45），如它的硬度和热导率是硅半导体的 5 ~ 6 倍，热阻温度是硅半导体的 5 倍，可在很高温度条件下工作，它的发光波长极限是硅半导体的 1/6，发射能是硅半导体的 6 倍，具有发射超短波激光的能力。

表 2.4-45 立方氮化硼与金刚石、硅性能的比较

项目	cBN	金刚石	Si
维氏硬度/GPa	50	100	(10)
热导率/$W\cdot(cm\cdot K)^{-1}$	13	25	2
带隙能量/eV	7.0	5.4	1.1
发光波长极限/μm	0.18	0.23	1.1
热阻温度/℃	约 1 000	约 1 000	约 200
空穴迁移率/$cm^2\cdot(V\cdot s)^{-1}$	—	2 100	450
耐热辐射能力	非常稳定	非常稳定	不稳定

④ 化学稳定性 cBN 不受浓酸和稀酸的侵蚀，如 HCl、H_2SO_4、HNO_3、H_3PO_4、HF 等，即使与强的氧化剂也不起反应；但 cBN 与碱液一起溶化时会被腐蚀，温度高、cBN 粒度细会使 cBN 分解剧烈。受潮或过热的水蒸气都能使 cBN 分解，cBN 与水或水溶性油发生反应，生成易溶于水的硼酸（$2BN + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 2NH_3$），使 cBN 的性能变差。

cBN 的化学惰性比金刚石和硬质合金好。Fe 在 700℃开始固溶于金刚石中，WC-Co 硬质合金加工钢材时，在 600 ~ 700℃开始同钢黏结。cBN 对铁族金属有较高的化学稳定性，在 1 150℃以上才开始同钢反应，此温度接近 Fe-B 二元共晶温度，B 向 Fe 中扩散，形成 Fe-Fe_2B 共晶。cBN 同 Ni 反应的温度超过 1 100℃，同 Al 开始反应的温度为 1 050℃。cBN 良好的化学稳定性是由它们的结构决定的。cBN 表面原子不是 B 原子就是 N 原子，当表面原子为 B 原子时，B 的三个价电子同内部三个氮原子成键，当表面原子为 N 原子时，N 的三个未成对价电子同内部三个 B 原子成键，其余两个价电子是配对的未共有电子对（孤电子对），一般不与外来原子成键；而金刚石的表面碳原子尚有一个价电子可以同外来原子作用成键。

cBN 的抗氧化性比金刚石和硬质合金好，金刚石在 500 ~ 700℃开始氧化，而 cBN 同空气发生氧化反应会在 cBN 晶体表面形成氧化硼的固体保护膜（$2BN + 3/2O_2 = B_2O_3 + N_2$），使它在低于 1 300℃下不会继续氧化。

⑤ 力学性能 cBN 的硬度与 hBN 相比有天壤之别，硬度仅次于金刚石，是一种人工合成的超硬材料，显微硬度为 800 ~ 900 MPa（金刚石为 1 000 MPa，表 2.4-46 为人造金刚石与 cBN 主要性能对比），是加工大多数金属和合金的最佳磨削材料，常用作刀具材料和磨料。

表 2.4-46 人造金刚石和立方氮化硼主要性能对比

指标	人造金刚石	立方氮化硼
硬度 HV/GPa	100	80 ~ 90
理论密度/$g\cdot cm^{-3}$	3.51	3.47
晶格形状	立方	立方
晶格常数/10^{-1} nm	3.567	3.615
最小原子间距/10^{-1} nm	1.45	1.56
热稳定性（在空气中）/℃	700 ~ 800	1 300 ~ 1 400
与铁族元素的化学反应	活性	惰性

金刚石是最硬的工业材料，也是最硬的超级磨料，但是金刚石有一致命的弱点，只能耐 800℃高温，而且会溶于某些金属，或与其他金属化合生成碳化物，甚至被铁族金属（铁、钴、镍或其合金）催化成石墨，因此不适合在更高温度下加工这些材料。cBN 可耐高温，对钢、铁具有化学惰性，即使在 1 000℃也不与合金元素发生化学反应，决定了其成为加工这些钢铁及其合金材料的超级磨料，尤其是用于工具钢、高速钢、轴承钢、模具钢、耐热钢、不锈钢及各种特种钢或超合金钢等难加工、最大宗的工业材料。因此，金刚石与 cBN 之间不存在应用领域的竞争，其应用范围有互补性，前者主要是有色金属、轻金属、高硅铝合金、钛和非金属材料等，后者是黑色金属。cBN 的耐磨性比普通磨料高数倍至数十倍，磨削效率高、效果好，整个加工过程中其切削性能保持良好，而且加工件表面无烧伤或裂纹，粗糙度低。例如用烧结 cBN 做的刀片，其切削速度可达 240 m/min，加工精度达 0.075 ~ 0.1 mm。如果用 WC 刀片，其切削速度仅为 37 m/min，加工精度为 0.4 mm。无论切削速度或加工表面精度，cBN 均超过 WC。cBN 与某些磨料的性能见表 2.4-47。

表 2.4-47 立方 BN 与某些磨料的性能

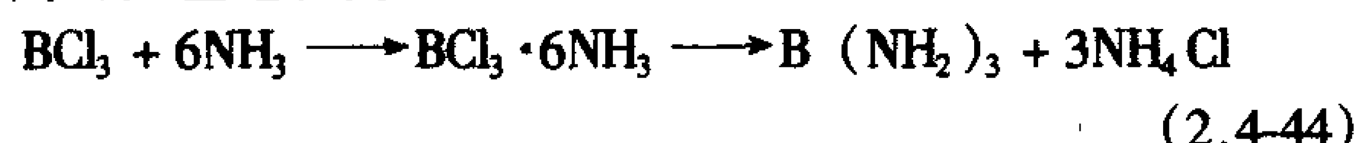
项目	六方氮化硼	立方氮化硼	合成金刚石	天然金刚石	碳化硼	碳化硅	电熔刚玉
晶体结构	六方	立方	立方	立方	菱面体	六方	六方
密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.08 ~ 2.17	3.44	3.49	3.01 ~ 3.56	2.48	3.16	3.93
熔点/℃	3 000	3 000	3 700	—	2 350	2 600	2 050
耐热性/℃	900	1 400 ~ 1 800	850	—	500 ~ 700	1 300	1 500 ~ 1 700
显微硬度/GPa	—	9.250	100	100.60	45 ~ 50	28.50 ~ 30	18 ~ 27.80
莫氏硬度	2	9.8	10	10	9.3	9.2	9.0
研磨性能（相对）	—	0.58 ~ 0.64	0.75	1.0	0.4 ~ 0.6	0.25 ~ 0.45	0.12 ~ 0.25

6.2 六方氮化硼（hBN）制备科学

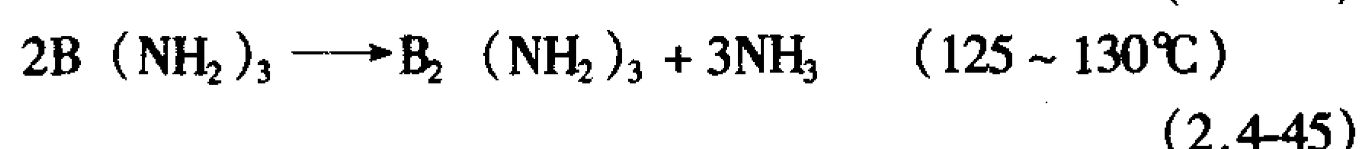
（1）BN粉末制备

自1842年BN粉末被首次合成以来，迄今为止，它的合成方法已发展出有十几种之多，通常用元素硼或硼的氧化物、硼的卤化物、硼的盐类，与含氮盐类在氮或氨的气氛中，通过气相-固相或气相-气相反应合成。工业上制备hBN粉末的方法主要有：硼砂－氯化铵法、酸酐氮化法、硼砂－尿素法、三氯化硼法和自蔓延高温合成法等，分别叙述如下。

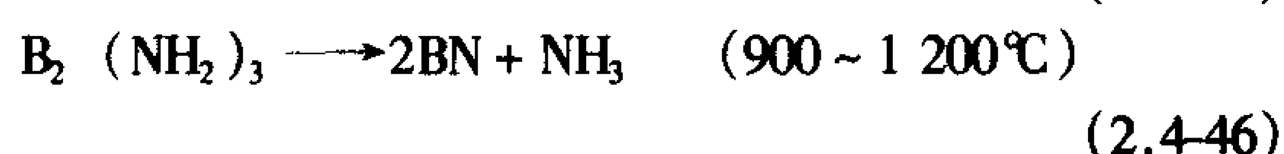
1）卤化硼法　此法也称为气相合成法。卤化硼与氨反应，先生成氨基络合物，再经过高温处理制得BN。以氯化硼为例的反应过程为



$$BCl_3 + 6NH_3 \longrightarrow BCl_3 \cdot 6NH_3 \longrightarrow B(NH_2)_3 + 3NH_4Cl \quad (2.4\text{-}44)$$



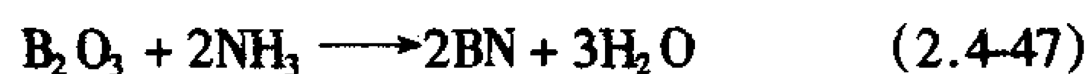
$$2B(NH_2)_3 \longrightarrow B_2(NH_2)_3 + 3NH_3 \quad (125 \sim 130℃) \quad (2.4\text{-}45)$$



$$B_2(NH_2)_3 \longrightarrow 2BN + NH_3 \quad (900 \sim 1\,200℃) \quad (2.4\text{-}46)$$

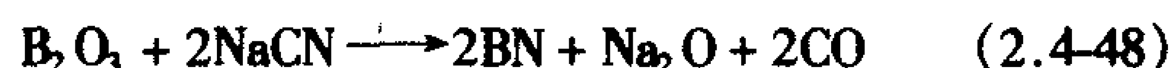
在此温度下得到的BN粉末纯度较低，经1 600～1 900℃高温反应后得到的产物可达到高纯度。也可以通过聚硼氮烷直接分解来得到BN。由于BCl_3必须在低温下保存（沸点为12.5℃），BCl_3和硼氨基络合物价格昂贵，硼的卤化物在反应过程中放出卤化氢易腐蚀设备，而且制造工艺复杂，故此法仅限于制备高纯试剂。

2）硼酐法　这是工业生产BN粉末的主要方法之一。其反应式为



$$B_2O_3 + 2NH_3 \longrightarrow 2BN + 3H_2O \quad (2.4\text{-}47)$$

因为硼酐熔点低（玻璃态为294℃，结晶态为450～600℃），在氮化温度下变为黏性熔体，阻碍氨气流通，所以反应原料中加入某些不参与反应又易除去的高熔点化合物，如$Ca_3(PO_4)_2$、$MgCl_2$、$CaCO_3$、BN等，其中$Ca_3(PO_4)_2$最好。氮化反应于300℃开始，进行到800℃初步完成，但反应仍需在900～1 000℃保温4～24 h，此温度反应得到的BN粉称为"900℃ BN"，含有游离B_2O_3，性能差。将此粉末在1 400℃、NH_3气氛中连续氮化或在1 800℃、N_2、Ar气氛中处理后，可得到纯度高、结晶度好的BN粉末。反应结束后，用盐酸洗去上述高熔点化合物，用70℃酒精洗去残存的B_2O_3，所得BN纯度为80%～90%，所含杂质主要为中间化合物，在更高温度下（1 400℃）氮化或在1 800℃氮、氩气中加热，可以去除这些中间化合物。硼酐也可以与氰化钠（钙）反应制得BN，其反应式为



$$B_2O_3 + 2NaCN \longrightarrow 2BN + Na_2O + 2CO \quad (2.4\text{-}48)$$

另外，也可在石墨坩埚中在催化剂存在下采用碳热还原氮化硼酐制得BN，反应式如下：

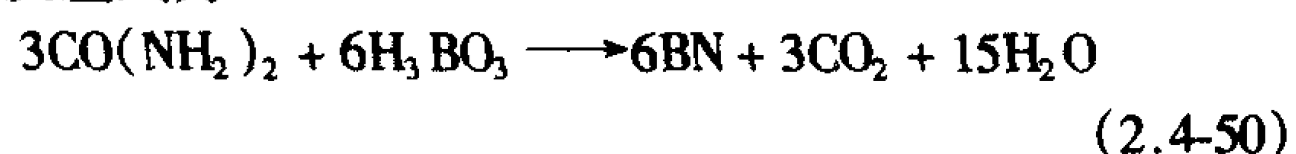


$$B_2O_3 + 3C + N_2 \longrightarrow 2BN + 3CO \quad (2.4\text{-}49)$$

该反应温度高于1 700℃，产物渗碳严重，转化率低。

硼酐法反应时间长（4～24 h），需要除载体杂质，工艺复杂，产品质量低，经两次酸洗和一次水洗、一次醇洗后，BN纯度只能达到80%～90%，欲得纯度为99%的BN必须经过高温氮化方能达到。

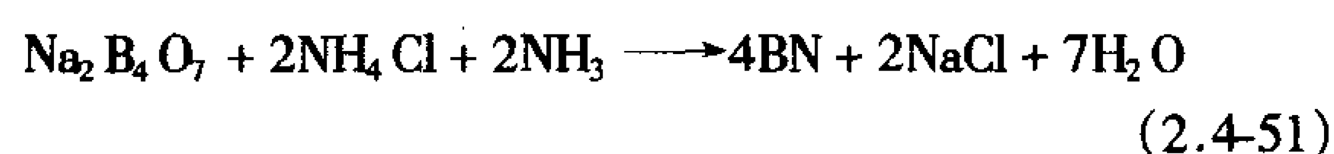
3）硼酸法　以硼酸为原料，在一定条件下与含氮化合物如NaCN、$CO(NH_2)_2$、N_2、有机胺或NH_3与$Ca_3(PO_4)_2$反应可制得BN。其中硼酸尿素法和硼酸、氨、磷酸三钙已在工业上投入生产。硼酸与尿素在氨气流中300～400℃生成BN，其反应式为



$$3CO(NH_2)_2 + 6H_3BO_3 \longrightarrow 6BN + 3CO_2 + 15H_2O \quad (2.4\text{-}50)$$

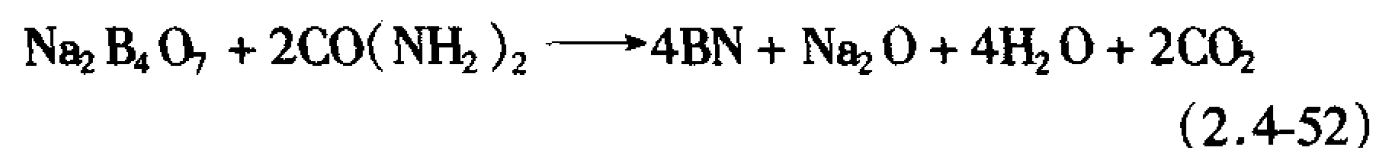
硼酸与磷酸三钙在氨气中进行反应过程中加入载体的作用是增大气、固反应的接触面积，但需要先将B_2O_3沉积在磷酸钙载体上，反应后再除去载体。除尿素价格低以外，该法一个重要的原因是产物容易提纯和分离，因为尿素和硼酸都易溶于水和乙醇，且尿素在高于其熔点的温度下即分解掉了。

4）硼砂－氯化铵法　以硼砂和NH_4Cl分别为硼源和氮源，在950℃左右进行反应可获得BN，$Na_2B_4O_7$的熔点高于B_2O_3，故产品中熔融物较少，且可用温水洗去大部分杂质，制品中BN含量可达97%左右，缺点是反应过程中存在着NH_4Cl阻塞与腐蚀管道的问题。硼砂-氯化铵法的反应式为



$$Na_2B_4O_7 + 2NH_4Cl + 2NH_3 \longrightarrow 4BN + 2NaCl + 7H_2O \quad (2.4\text{-}51)$$

此外，利用尿素分解产生的NH_3进行氮化，可增大反应接触面积，硼砂与尿素反应制备BN的反应式为



$$Na_2B_4O_7 + 2CO(NH_2)_2 \longrightarrow 4BN + Na_2O + 4H_2O + 2CO_2 \quad (2.4\text{-}52)$$

反应过程分两步：第一步为预烧结，反应温度在400～500℃，第二步为900～1 200℃下保温3 h的氮化反应。该法虽然减少了$Ca_3(PO_4)_2$或$CaCO_3$作载体，反应时间缩短到3 h，但该法硼酸盐易引进杂质且不易气化，又增加了通NH_3及预烧结工艺，反应后的产物经一次水洗、一次酸洗和两次醇洗，BN的纯度为96%。

BN可采用连续合成工艺来制备，氮化反应在石墨舟内进行，向合成炉内进舟和出舟是按氮化反应温度要求连续进行的，称为连续合成法，比间歇合成法的纯度要提高2%。

5）B_4C与NH_4Cl反应　以B_4C和NH_4Cl分别为硼源和氮源，虽在N_2气氛及高温下可以制备BN，但产率很低，在Li_3N、Ca_3N_2、Mg_3N_2、Si_3N_4等这些高温高压下合成cBN的催化剂的作用下，生成大量hBN，说明在高温高压下合成cBN的这些常用催化剂，在常压高温下B_4C与NH_4Cl合成反应中也能起催化作用。

采用固体氮化剂在超高压下可合成hBN，并得到部分超硬cBN。Li_3N和$LiBF_4$的混合物置于超高压腔中，在2.5～6.0 GPa的超高压下，在cBN的热力学稳定压力范围内，发生放热反应：$Li_3N + LiBF_4 \rightarrow BN + 4LiF$，生成14%（体积分数）的cBN和hBN粉。

6）电弧等离子体法　用电弧等离子流气体NH_3、N_2作用于无定形硼可制取BN，其反应式为



$$2B + N_2 \longrightarrow 2BN \quad (2.4\text{-}53)$$

鉴于元素硼成本较高，也可用硼砂-尿素的等离子体合成BN，见式（2.4-52），合成温度2 000～3 000℃，时间20 min。该方法合成时间短，六方晶型完整，产品纯度高，反应后出炉纯度为95%，一次水洗后纯度达99%以上，工艺流程简化，操作方便，反应速度快、热效率高，但等离子弧的温度梯度大，使反应产物的收率偏低。

以B_2O_3和氨气为原料，采用脉冲等离子体反应器气相合成BN，该方法流程简单，反应时间短，产品捕集容易，所得产品的热稳定性良好。

7）燃烧合成法　上述方法不但生产成本和能耗高，而且可能污染环境。近年来采用燃烧合成技术来制备hBN，常用元素合成法、镁热还原氮化法和铝热还原氮化法。

① 硼氮燃烧合成法　硼粉在氮气中燃烧合成可用于制备BN粉末，但是硼粉价格昂贵，所以更常用于直接制备致密或多孔BN制品。在高氮压下（高于500 MPa）燃烧合成的同时，烧结成BN材料（即SHS烧结）。

② 镁热还原氮化法　镁热还原氮化法合成hBN粉末的

反应式为



$$B_2O_3 + N_2 + 3Mg \longrightarrow 2BN + 3MgO \quad (2.4\text{-}54)$$

B_2O_3:Mg:N_2 为 33.6:46.4:20（质量比）时，燃烧温度为 2 400℃，燃烧速度为 3.3 mm/s。燃烧产物为微烧结的多孔块体，破碎后酸洗除去 MgO，即得到片状 BN 粉末。镁热还原法得到的 BN 粉可用作超高压合成 cBN 的原料或绝热、高温润滑剂，也可用于常压或热压烧结 BN 陶瓷的原料。热化学处理可增大 BN 粉的比表面积，减小粒度。BN 粉在酸中于 20～100℃处理，总比表面积由 5.1 m^2/g 提高到 7.9 m^2/g，颗粒尺寸则由约 6.9 μm 减小到 3.8 μm。

③ 铝热还原氮化法　B_2O_3 的铝热还原氮化可得到 BN，反应是一个分步过程，低于 820℃时，B_2O_3 与 Al 缓慢反应生成 $Al_4B_2O_9$；高于 820℃时，B_2O_3 与 Al 剧烈反应生成 $Al_4B_2O_9$；高于 1 050℃时，Al 与在低温生成的 $Al_4B_2O_9$ 反应生成 $Al_{18}B_4O_{33}$；在更高的温度下，$Al_{18}B_4O_{33}$ 继续被 Al 还原成 B。还原反应生成的 B 多为无定形态，还原出的 B 在高压氮气中被氮化成 BN。生成的 BN 中，部分为 hBN，另一部分为未知晶体结构的 BN，其形态近似立方体。表 2.4-37 列出了几种方法合成 BN 粉的特性。

8）其他方法　利用 NH_4BF_4 与 $NaNH_2$ 可获得 1～10 μm 的 hBN 粉，采用水热、苯热法在低温下可制得纳米 hBN 粉。B 粉与 NaN_3 可得到针状形貌的 hBN 粉。BBr_3 和 NaN_3 在 350℃下苯热反应不同时间得到的 hBN 粉的 TEM 照片和 ED 分析结果如图 2.4-148 所示。加热 12 h，样品为针状和片状 BN 的混合物，加热 24 h，针状、片状和球状 BN 同时存在，而当加热时间延长到 36 h，针状和片状几乎小时，样品几乎全是 60 nm 左右的球状纳米晶，而加热 72 h，则获得 20～50 nm 的 BN 球。形貌的变化与热力学上尽量降低表面能有关。

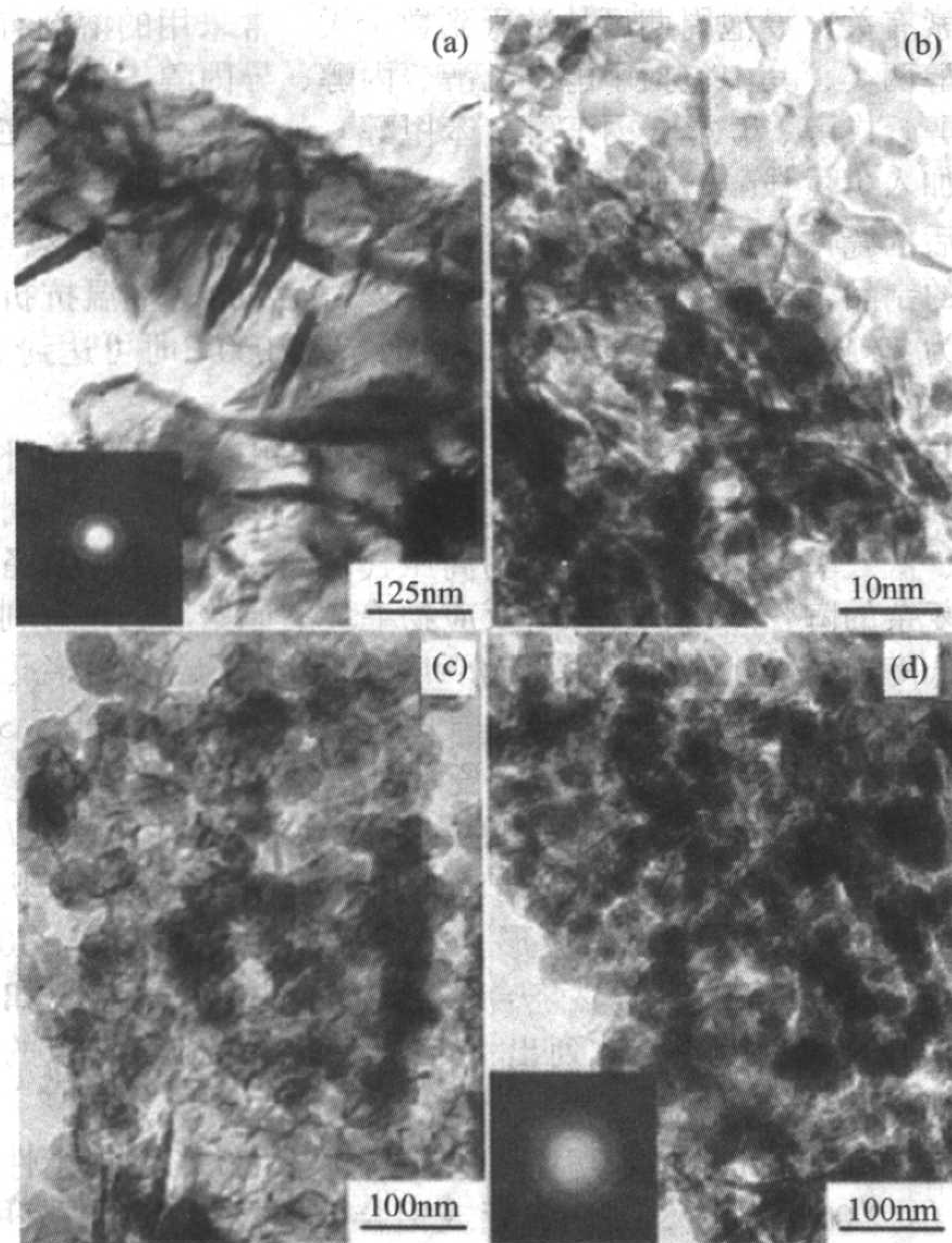


图 2.4-148　BBr_3 和 NaN_3 在 350℃下苯热反应得到的 hBN 样品的 TEM 照片和 ED 分析结果

(a) 12 h；(b) 24 h；(c) 36 h；(d) 72 h

（2）BN 的成形

BN 的成形方法有多种：用 BN 添加少量的黏结剂在钢模中半干压法成形；将 BN 粉料装在橡皮或塑料囊中再置于高压液缸中等静压成形；用临时塑化剂使 BN 形成可塑料，再用挤压法成形；把 BN 粉用液体介质做成悬浮液后用浇注法成形。形成可塑料或悬浮液所用的塑化剂和介质一般有羧甲基纤维素、糖浆、糊精、树胶、苯、油酸、水和酒精等。

（3）BN 陶瓷的致密化

BN 属共价键化合物，难以烧结，一般需要添加烧结助剂，常用烧结助剂有 B_2O_3、Si_3N_4、ZrO_2、SiO_2、$AlPO_4$、$BaCO_3$ 等。

BN 产品可采用反应烧结法、常压烧结法和热压法制得。反应烧结法制备 BN 材料过程中出现体积膨胀，而且样品中存有裂纹和气孔，所有试样的抗压强度较低（10 MPa），因此一般不采用。常压烧结法很难制得致密制件，BN 的绝大部分制品都是采用热压法制造的。

1）常压烧结法　将含有少量杂质或添加矿化剂的 BN 粉干压或冷等静压成形后，在一定的大气压和高温下（1 700～2 000℃）烧结，可制得 BN 瓷，但如不采取掺入烧结助剂和施加一定大气压力，所得产品密度低（在 1.1～1.2 g/cm^3 之间）、气孔率高，仅具有一定的强度，只能在某些要求较低的场合使用。尽管可采用机械－化学活化后的 hBN 为原料进行常压烧结，BN 陶瓷的性能能得到明显的改善，但其密度仍然较低（< 理论密度的 70%），因此常压烧结因难以获得高致密度的 BN 陶瓷而很少被采用。表 2.4-48 列出了常压烧结工艺的 BN 陶瓷的性能。

另外，BN 坯体在烧成期间会发生膨胀，并且在其冷却至室温后还保持着，故称为“永久膨胀”。这种膨胀所引起的形变率在 1 000℃时约为 2%，1 500～2 000℃约有 4.5%～5%，冷却至室温时还有 1%，烧成膨胀往往使坯体破坏。这种永久性膨胀是如何造成的呢？有两种解释：一是由于 BN 粉末为各向异性的层状鳞片状结晶体，成形时，每个晶体均受到一定的扭曲力，使受压体产生相应形变，烧成时，这种扭曲力与形变会重新释放出来，有时这种力的释放会使制品发生膨胀；二是认为由于 BN 中存在的 B_2O_3 引起永久膨胀。为了克服这个缺点，可采用烧结模限制坯体自由膨胀的新工艺，先将 BN 粉模压成形，再在一个模内腔尺寸与坯体大小几乎相等或略大一些（间隙不超过 5%）的限制模中烧结，烧成温度为 1 500～2 100℃。烧结模可用石墨做成，因为石墨的线胀系数小于 BN。该工艺可以制得形变小、密度较高的 BN 制品，但体积密度只不过比普通常压烧结法提高了 6%～9%，其抗折强度并没有可观的提高，而且仍然不能完全克服烧成期间坯体开裂破坏的危险。

2）热压烧结法　热压烧结法是将 BN 原料放在预制的模型内，在热压炉的高温高压条件下直接成形并烧结，获得致密、性能优良的制件的方法。对模具的加热可采用辐射加热、高频感应加热或模具本身短路电阻加热等方式，温度一般控制在 1 600～1 900℃，热压压力在 20～35 MPa 范围，最高温的保温时间在数分钟至几小时不等。卸模后的瓷件，可以重新在 1 300℃左右的炉中进行退火处理，以消除在冷却过程中产生的应力。热压制品的最终体积密度可达到 2.08～2.19 g/cm^3。

由于热压时，坯料受到一定的压力，一方面可使晶体生长受到显著抑制，晶粒都较细小；另一方面又使颗粒之间的结合特别牢固，所以 BN 的热压烧结比常压烧结具有烧结温度低和致密度高的优点（见表 2.4-48），瓷件的强度也比无烧结的明显增加，虽然热压方法的效率较低，但就使用性能而言，还是宁愿用热压制品。

表 2.4-48 氮化硼陶瓷的性能

方法	成形压力 /MPa	烧结温度 /℃	密度 /g·cm^{-3}	抗弯强度 /MPa
常压烧结法	50～400	1 800～2 100	0.93～1.52	<30
热压法	20～35	1 600～1 900	1.80～2.19	60～80

① 热压温度、热压压力对烧结性的影响 BN坯体随着温度和压力的上升而逐渐趋向致密化。在1 500℃以下，密度较低；在1 600～1 700℃，密度迅速提高；但到1 700～1 850℃，密度上升缓慢；1 900℃以上时，密度几乎停止增加甚至反而下降。同样，压力从200 kgf/cm^2 提高到250 kgf/cm^2 时，密度增加很快，压力继续升高，密度的增加不显著。这说明提高热压温度、压力固然有利于致密化，但并非一味提高温度和压力都是有效的，而是在一个适当的温度范围和压力范围内才可能获得最好的烧结致密度。

另外，热压坯体的尺寸及加压方式（单向和双向）对密度也有很大的影响。单向加压的坯体致密度不够理想，即使在相同的压力下，致密度与制品的形状和尺寸也有着密切的关系，薄片状的坯体比长棒状的坯体密度高，而且棒状坯体的密度由受压面向远端逐渐成梯度分布，当受压面直径 D 与棒的高度 H 之比（H/D）越大，其梯度就越明显。双向加压可以改善单向加压的缺点，使密度得到提高并趋向均匀，这时，密度的分布成两端密而中间疏，如果 H/D 越大，则中间的疏区就越大。因此，如需制得结构致密且均匀的制品，除选择适当的热压温度、热压压力外，还应根据制品的形状、尺寸考虑采用适当的加压方式。

② 氮化硼粉体合成温度对烧结性的影响 由于合成BN的原料和温度不同，所得BN粉料在晶体结构、成分、颗粒尺寸等方面有显著的差别。合成温度在1 700～1 900℃或更高温度，所得BN粉的颗粒都较粗，结晶全部是石墨型的完整六方结构；在800～1 200℃较低温度下合成的BN则结晶细小，晶体结构不完整，有介石墨型的不完整结构和几乎完全没有三维有序性的乱层结构；低温合成的BN进一步在1 700℃以上高温下氮化处理，可以长成完整的六方结构；这些不同点是造成随后热压烧结性不同的重要因素。BN的高温热压制品均是完整的六方晶型；低温合成BN的烧结性比高温合成的BN好，很明显这是由于粉料的超细分散和晶体结构的严重缺陷所致，这两者在BN热压烧结过程中缺一不可。

③ B_2O_3 杂质对烧结性的影响 含 B_2O_3 的BN粉热压时，B_2O_3 起到结合剂的作用，促进了BN的烧结，其热压烧结性极好，可以自结合烧结，很容易获得高致密度（2.0～2.1 g/cm^3）的烧结体，并可利用BN颗粒之间的结合力来提高制品的低温机械强度。由1 600℃以上高温合成BN粉，不容易获得致密的热压烧结体，其热压密度很难高于1.22 g/cm^3，只有当在其中加入 B_2O_3 等作为结合剂后，方可容易地将密度提高到2.06 g/cm^3 以上。但是含 B_2O_3 的BN制品对水或热酒精的稳定性很差，而且 B_2O_3 含量越高其稳定性越差。另外，含 B_2O_3 的BN热压体，在空气中也容易吸潮化合成硼酸，导致在以后的使用中特别是在迅速升温加热时，由于硼酸在临界温度300℃左右分解的水蒸气迅速冲击逸出，从而造成制品炸裂。再者，由于 B_2O_3 的存在，这种制品的高温性能变差，因为 B_2O_3 在500℃左右熔化，因此减弱了BN的结合力，使高温强度明显下降，1 000℃时的抗弯强度比常温时低80%。

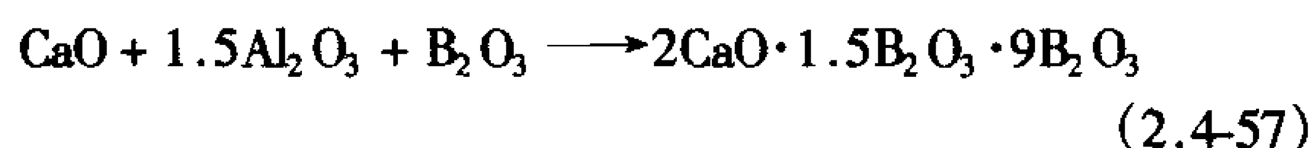
对于 B_2O_3 含量较高的粉料，热压前可在其中加入一些稳定剂（如Al、AlN、SiO_2 或 CaO-Al_2O_3 的混合物等），它们在热压过程中可能与 B_2O_3 作用生成高温相或与 B_2O_3 形成不溶于水和酒精的物质［反应式（2.4-55）］，从而改善制品的稳定性；而对于难烧结的高温合成或经高温纯化的BN粉料，可加入适量的 B_2O_3、BPO_4 或 CaO-B_2O_3-Al_2O_3 系玻璃等结合剂来促进烧结，改善热压密度和稳定性。加入 $BaCO_3$ 后可以改善热压条件，降低烧结温度，同时产品的密度大，强度高。



$$2AlN + B_2O_3 = Al_2O_3 + 2BN \qquad (2.4\text{-}55)$$



$$2Al + B_2O_3 = Al_2O_3 + 2B \qquad (2.4\text{-}56)$$



$$CaO + 1.5Al_2O_3 + B_2O_3 \longrightarrow 2CaO\cdot1.5B_2O_3\cdot9B_2O_3 \qquad (2.4\text{-}57)$$



$$xSiO_2 + B_2O_3 \longrightarrow B_2O_3\cdot xSiO_2\ (x>2) \qquad (2.4\text{-}58)$$

另外，对热压后的制品进行特殊处理也可以降低制品中 B_2O_3 的含量，从而改善其稳定性。一种方法是将含有较多 B_2O_3 的热压制品通过高温途径，在真空或氩气、氮气氛中处理，使其中的 B_2O_3 在高温下蒸发除去而得到适当密度的纯BN制品，最后密度约1.6 g/cm^3，虽然较低，但比热压纯BN的密度（1.22 g/cm^3）还是提高了30%。当然，高温处理必须十分小心，因为快速加热有使材料破碎的危险。

热压后的BN瓷件也可先用适当的溶剂处理来降低 B_2O_3 的含量，然后再在真空或惰性气氛（N_2、He、Ne、Ar、Kr等）中常压条件下，根据对制品的性能要求选择在1 600～2 100℃重新烧结，最高温度保持时间1～2 h，可以得到密度、纯度和稳定性都较好的BN制品。但是此法不一定适用于 B_2O_3 含量高（10%以上）和大尺寸的制品，前者因为在浸泡除去 B_2O_3 的同时，制品本身可能已经完全破坏；后者则因为浸泡效率过低，即使用足够长的时间也无法将其中的 B_2O_3 完全除去。浸泡过程需要较长的时间，因为除去瓷件中的 B_2O_3 的能力与所用试剂种类、溶解能力、样品尺寸等因素有关，浸泡周期可从数天到数十天。常采用的溶剂有水和醇两类，其中包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、辛醇、丙三醇、苯甲醇、苯乙醇等。如果在水中加入少量强酸，则可加快 B_2O_3 的溶解速度，在溶剂中浸泡后的瓷件需经200℃完全干燥后再重新烧结。经过这样处理的制品，氧含量<0.5%，密度>1.9 g/cm^3，室温抗折强度为42 MPa，并随温度升高而增加，在2 000℃时可达到119 MPa，不水化，不潮解。

④ SHS－烧结法 SHS技术制备BN陶瓷除了能弥补传统hBN陶瓷及其复合材料制备工艺上的高能耗、工艺周期长、低效率等缺点，还能利用高压气－固SHS反应来制备形状复杂的陶瓷产物，并保持反应物毛坯的原始形态，有利于降低陶瓷的加工成本。将硼粉和添加剂预先成形为多孔坯体，在气密性容器内于高压氮气中（10～200 MPa）进行SHS烧结可得到静净形的BN基陶瓷部件。密度为1.70 g/cm^3 的hBN陶瓷，抗弯强度和硬度分别为42.8 MPa和108H_v。SHS－烧结的hBN工件可以使用切割机加工成所需的形状和尺寸，因而不需要预先成形。30% B（质量分数）+70%（质量分数）hBN加压燃烧合成产物的断裂表面形貌如图2.4-149所示，表2.4-49列出了hBN及hBN+SiO_2 陶瓷的化学组成与特性。

SHS烧结的hBN基陶瓷可在真空（≤1 800℃）或惰性气体（<2 000℃）中，或在含铝或铝合金的蒸气介质中应用，亦可与钛液体接触，但载荷量以不超过100 MPa为宜。hBN与铝、铜和碳钢的金属熔体的润湿角分别为100°～102°、113°～115°和112°～119°，金属熔体液滴与hBN基陶瓷基体不发生反应。SHS烧结法制备的hBN坩埚可用于熔融金属及合金。在熔炼Fe-Co-Ni-Si和Co-Zr-Nb合金时，SHS烧结的

hBN 坩埚可比刚玉坩埚多用两轮次。



图 2.4-149 30%（质量分数）B + 70%（质量分数）hBN 加压燃烧合成产物的断裂表面形貌

表 2.4-49 SHS 法 hBN 和 hBN + SiO_2 陶瓷的化学组成与特性

特性	hBN	hBN + SiO_2
化学组成（质量分数）/%	$N<0.5$、$B_{free}<0.5$，$B_2O_3<0.3$，$C_{total}<0.5$	BN74%，$SiO_2$26%
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.5	1.85
热导率/$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	373 K 时 84，873 K 时 33.6	873 K 时 33.6
介电常数/$F \cdot m^{-1}$	3.1	6.0
介质损耗 $\tan\sigma(f=1\ MHz)$	0.003 4	0.36
电阻率/$\Omega \cdot cm$	2×10^8	$(1\sim3)\times10^8$

BN + SiO_2 材料是良好的电机绝缘内衬材料，特别是在使用环境苛刻的条件下其寿命比传统的 Si_3N_4 基材料要长得多。这种材料还可用于等离子发生器的燃烧器套管，寿命比刚玉陶瓷套管长 2 倍。

SHS 烧结 hBN 基陶瓷耐火、抗渣蚀及热循环方面性能良好，其引人注目的应用之一是在黑色冶金（如钢铁连铸的耐火材料）方面。如 BN 基陶瓷和传统的石墨基复合材料同时进行 1 300℃水冷循环及渣蚀 48 min 时，水冷循环结果显示 BN 为 2 次，BN + TiB_2 为 6 次，BN + SiC + Sialon 为 12 次，BN + SiO_2 为 15 次以上，而传统的材料均不超过 4～5 次；渣蚀结果为石墨 + ZrO_2 传统材料完全破碎，BN 陶瓷部分破裂，而 BN + SiO_2 和 BN + SiC + sialon 几乎没有变化。

6.3 立方氮化硼制备科学

（1）立方氮化硼的合成

cBN 是通过人工方法合成的，一般可分为高温高压合成和化学气相沉积（CVD）两大类。其中前者又分为静高压法[包括 hBN 的直接转变和催化剂作用下的转变（催化剂法）]和动高压法（包括冲击波法和爆轰波法）两种，一般以 hBN 为原料。以上方法中，使用催化剂制备 cBN 是目前最重要的方法，已投入大规模工业生产；动高压法制品产量很小；直接转变法制作成本高。CVD 只能生产 cBN 薄膜，气相沉积制备 BN 的二元薄膜远比制备金刚石薄膜困难得多，有关技术水平距达到实用要求还有相当的距离。

1）高温高压合成

① 直接转变 1957 年美国 GE 公司的 R. Wentrof 首次采用静高压合成法，在 13GPa 的合成压力下，直接由 hBN 转变为 cBN。

② 催化剂法 13 GPa 高的压力难以用于工业生产，使用催化剂则可以使合成压力降至 4.5 GPa 左右，并投入工业生产。

将六方 BN 和催化剂、添加剂混合后压成小圆柱体，放入石墨加热器内，组装好后，放入类似合成金刚石（六面加压）的装置（六面顶压机）中，在 1 500℃以上的高温、$(6\sim10)\times10^4$ atm 的高压下，经过数分钟至数十分钟的作用，即可完成六方 BN 向立方 BN 的转化。合成的 cBN 晶粒尺寸一般为 30～90 μm，最大尺寸可达 600 μm 以上，但是量很少。将所得 cBN 进行颗粒分级，大颗粒的 cBN 可通过特殊工艺直接制成 cBN 磨料，细颗粒的 cBN 则进一步在 2 000℃左右的高温及 5×10^4 atm 以上的高压下聚合成聚晶大颗粒，也可采用冲击波加压方式将单晶小颗粒的 cBN 聚合成压块，用以制造 cBN 工具。以 Si 为催化剂的 hBN（Si-hBN 体系）在 6.5 GPa、1 350℃、120 min 下合成立方 BN 的形貌如 2.4-150 图所示。

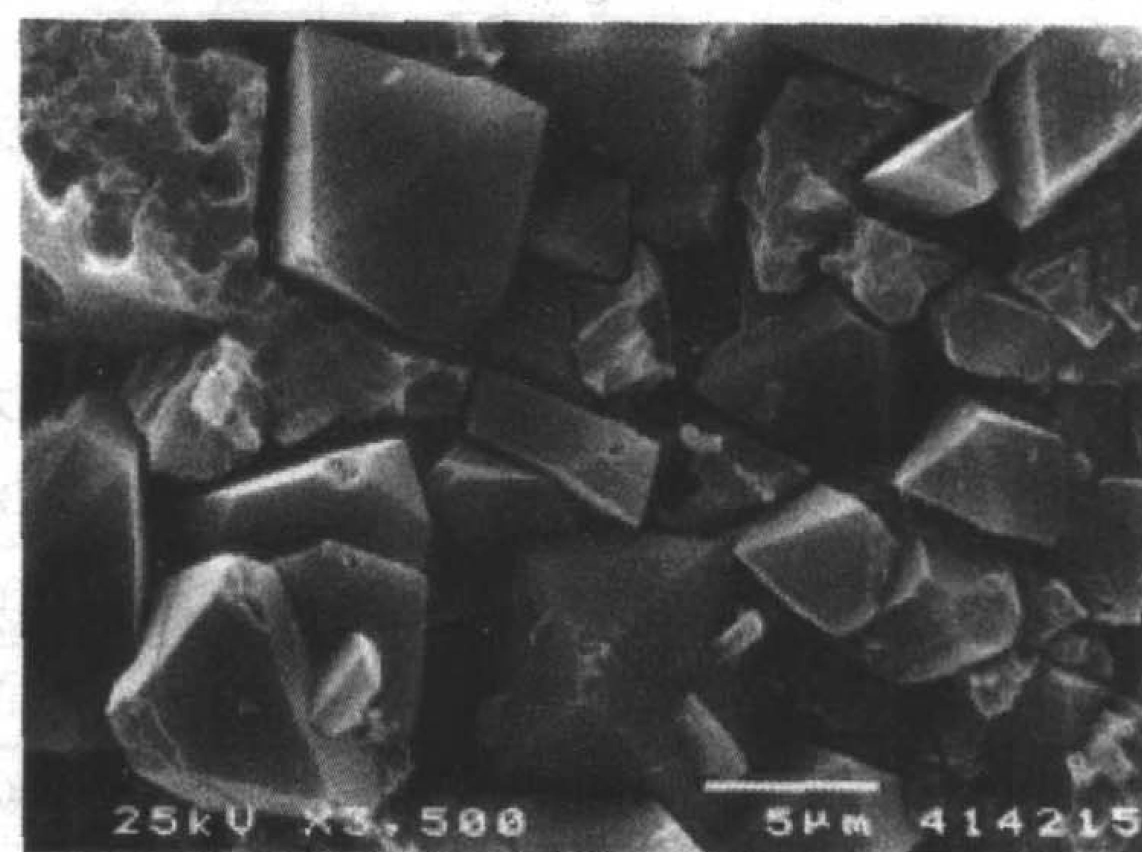


图 2.4-150 以 Si 为催化剂的 hBN 6.5 GPa、1 350℃、120 min 下合成立方 BN 的形貌

a）cBN 形成与生长机制 周艳平等通过观察 cBN 晶体的表面结构形态和生长缺陷，发现缺陷成核生长是 cBN 形成的普遍特征。低有序度 BN 易向高有序度六方相转化，而不易向立方 BN 转化，这主要是因为它们存在较多的 N 空位，高温高压下随着 BN 的结晶化，B 以杂质析出从而阻碍了 cBN 的合成。

由于晶体生长过程中各种因素的影响，所得 cBN 晶体尺寸始终较小，通常在 0.5 mm 以下，然而大颗粒 cBN 单晶体是研究其热学、光学、电学性质和开拓散热器、单晶切削刀具、高温半导体器件等新的应用领域所必需的。利用 Wentorf 生长大颗粒单晶金刚石采用的温度梯度法可以获得大颗粒 cBN 单晶，在压力约 5.5 GPa、温度约 1 800℃的条件下，以 $LiCaBN_2$ 或 Li_3BN_2 为溶剂，经 30 h 左右，得到了迄今为止最大的、粒径为 3 mm 的 cBN 单晶[61]。但是用此种方法生长大颗粒 cBN 单晶所用时间长、单次生长数量少、生长条件及组装方式要求苛刻，与实际生产条件相差甚远。为此，通过控制 cBN 晶体的成核率及生长速度，提高 hBN 在催化剂形成的中间相中的溶解度，并使其在适当的高温高压条件下以 cBN 形式析出，就可能在短时间内长出大颗粒 cBN 单晶，如 Mg-B-N 体系在 4.5～6 GPa、1 500～1 900℃的高压高温条件下，在几分钟时间内成功地获得了粒径达毫米量级的 cBN 单晶，其最大粒径达 1.6 mm。

b）优化温度、压力参数，提高 cBN 转化率 由单相形态或多相形态向 cBN 转化，对温度和压力参数的要求是不同的。例如，由 wBN 向 cBN 转化所需的活性能，要比 hBN

向 cBN 转化少 3 倍。在 7 GPa、1 600～1 700℃下，hBN→cBN 和 wBN→cBN 转化都很积极。随着温度升高，hBN 比 wBN 更容易转化为 cBN；而在 8 GPa、低温下，wBN 向 cBN 转化比较积极。

c）严格控制 hBN 质量、检测杂质含量 hBN 粉体的结晶度、杂质含量及成分，对 hBN 向 cBN 转化的速度及其质量有很大影响。在不加催化剂的合成实验中，含氧量高的 hBN（氧主要以杂质氧化物形式存在）降低了 hBN 向 cBN 转变的低温限，说明氧的环境在这种不加催化剂的合成中有利于 hBN 向 cBN 的转变，但 B_2O_3 对添加催化剂的 cBN 合成是不利的，这说明 B_2O_3 在高温高压下与不同的催化剂发生了反应，消耗或毒害了催化剂，使催化剂难以发挥其应有的作用。

③ 正确选择催化剂 催化剂的作用是降低转化过程的活化能，松动 hBN 热稳定晶格，促使化学键改变。除此之外，它对 cBN 产率、晶体粒度、晶型、纯度及强度有决定性的影响。催化剂有纯金属、合金，以及这些元素的氮化物、硼化物、氢化物、氟化物、水、尿素、铵盐、硼酸胺、复合催化剂等多种，例如 Li、Mg、Ca、Sb、Sn、Pb、Al、Li_3N、Mg_3N_2、NaF、LiF、Ca_3N_2、Mg-Zn、Mg-Al、Al-Mn、Al-Fe、Al-Ni 等，常用的如碱金属、碱土金属及其化合物。不同催化剂材料对合成 cBN 所需的压力、温度、合成效果都不同。表 2.4-50 列出了各种催化剂所需的合成温度和压力。

表 2.4-50 几种催化剂合成立方 BN 的温度、压力

催化剂	压力/1.013 25 GPa	温度/℃
Mg	6.9～9.5	1 600～2 100
Cs	6.9～8.0	1 300～1 900
Ca	6.9～8.0	1 300～1 900
Ba	8.6～8.9	1 600～1 700
Sn	8.6～9.0	1 700～1 900
Li	7.3～8.6	1 300～1 700
Ti	4.5	＞1 500
Ni	4.5	＞1 500
Li_3N	8.6～9.2	1 600
Fe_3Al	94.5	1 550
$Ag_{18}Cd_{82}$	3.2	1 000

2）低压合成

① cBN 低压合成的提出 在过去的几十年中，cBN 的高温高压合成一直是以 Bundy 和 Wentorf 提出的 BN 相图（见图 2.4-151 中曲线 1）为依据的，在该相图中，hBN 和 cBN 的相平衡线与压力轴相交，这表明 cBN 像金刚石一样在常压下是亚稳定相，hBN 只有在高温高压下才能实现向 cBN 的转变，而且在其 BN 相图中 hBN-cBN 的相平衡关系与已知的碳相图中石墨与金刚石的关系相似，所以多年来一直没有人怀疑该相图的正确性。

1988 年，在热力学数据和大量实验结果的基础上，Solozhenko 等提出了新的 BN 相图（见图 2.4-151 中曲线 2）。在该相图中，hBN-cBN 的相平衡线不与压力轴相交，而是与温度轴相交于 1 570 K 处，而且常压下 cBN 的吉布斯自由能 $\Delta G_{(cBN)}$（298.15 K）≈－13.9 kJ/mol。这些结果说明，常压常温下 BN 的热力学稳定相是 cBN 而不是 hBN。这一结论立即在超硬材料领域引起了很大的反响，因为既然 cBN 是常压常温下的稳定相，就有可能实现 cBN 的低压合成，之后很多研究者开始在较低压力下进行 cBN 的合成实验。

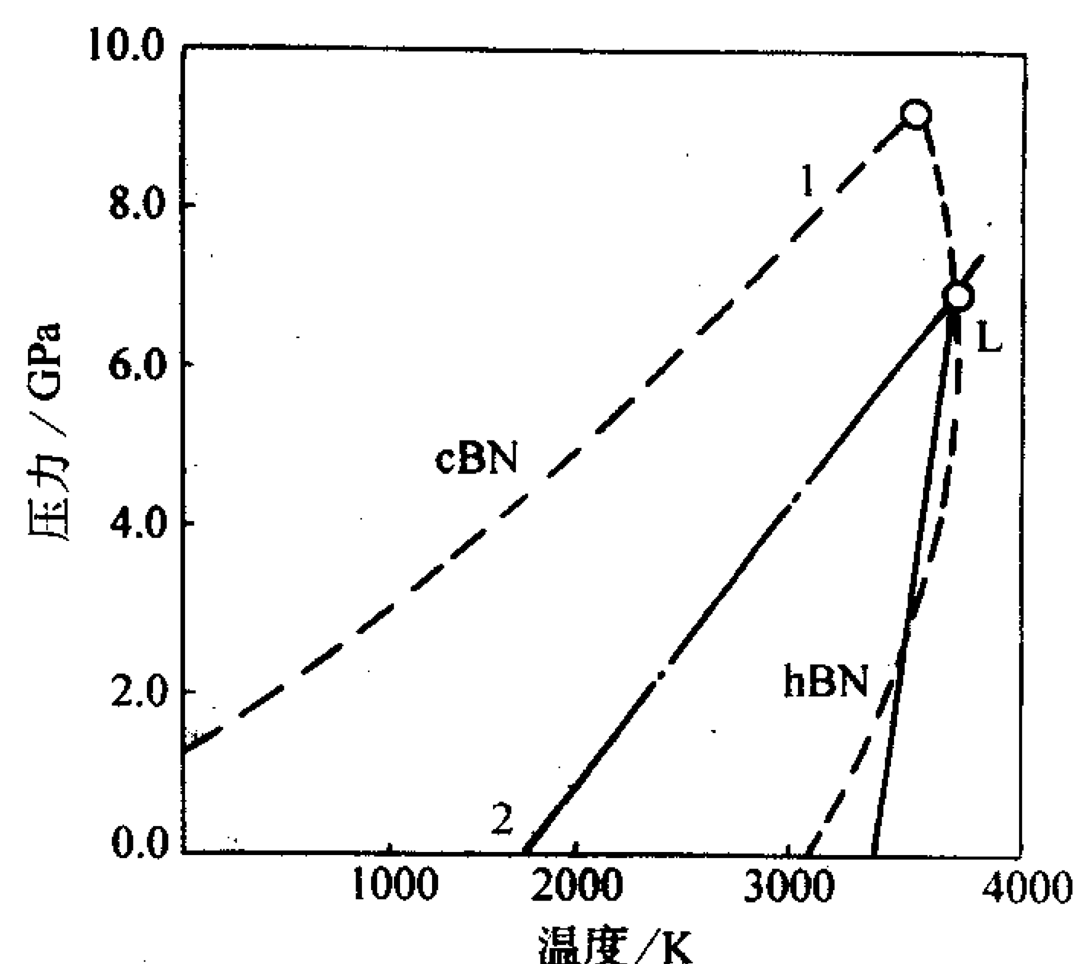


图 2.4-151 BN 的 *p*-*T* 相图

1—Bundy-Wentorf 相图；2—计算相图

② cBN 低压合成的主要研究成果 因为 hBN、cBN 的结构差异较大，要使 hBN 转化为 cBN，必须先破坏由 sp^2 键结合的 B—N 键，使 B、N 由 sp^2 杂化键转变为 sp^3 杂化键，然后再结合成键，实现这一过程需要提供很大的能量，而在低压和不很高的温度下（即按 Solozhenko 相图是 cBN 的稳定区内）难以提供大的能量，必须选择适当的催化剂以降低由 hBN 向 cBN 转变的温度、压力。B.P.Sigh 等以无定形 BN 为原料，以 $Mg_3B_2N_4$ 为催化剂，在 2.5 GPa、2 100 K 的条件下合成出颗粒大小为 10～200 μm 的棕色的 cBN 晶体。V.L.Solozhenko 等在 900～1 500 K、0～5 GPa 的范围内把 NH_3、H_2O、N_2H_4 等超临界流体通过 hBN-MgB_2、hBN-Li_3N、hBN-Mg_3N_2 等体系，结果在 2.0 GPa、1 300～1 500 K 范围内观察到 cBN 的成核现象。H.Loronza 等先把 Mg_3N_2-BN 体系升温升压到 5.5 GPa、2 010 K，然后快速冷却到 480 K，再缓慢降压到 0.5 GPa，观察到在这一过程中有大量的 CBN 晶体生成。以上实验都表明，在 Bundy-Wentorf 相图认为不可能合成出 cBN 的低压区内可以合成 cBN。

③ cBN 低压合成的途径 Solozhenko 相图仅仅说明 cBN 的低压合成在热力学上是可能的，除此之外还需考虑动力学因素，这些因素包括反应物质及其表面积、转变机理、活化能和断裂键强度、温度、压力等，所以要实现 cBN 的低压合成，必须研制出适合的原料、催化剂并找出与其相适应的合成方法，这是开展 cBN 低压合成研究的两种途径。前者可通过改变 hBN 原料的某种性质，如用无定形的 hBN 或使其细化，来降低合成的温度和压力。除此之外，还可以尝试选择新的硼源和氮源，使其在生成 BN 的反应中直接转变成 cBN，以此来克服大的相变驱动力。适于作这种硼源和氮源的化合物的基本条件包括：易于生成 BN、反应时没有或较少有气体产生（以防压力合成时对设备的损坏）、对所用催化剂无有害作用等。至于后者，由于目前对合成 cBN 的催化剂的作用机制还不清楚，所以研制适合的催化剂难度较大，目前大多仍采用已知的适于高温高压合成 cBN 的催化剂，不过由于目前已发现的、对合成 cBN 有催化作用的化合物很多，把这些催化剂做多种组合，从研究它们的作用和催化机制入手，使得研究工作易于快速启动。

从目前情况看，在 2.0 GPa 甚至 0.5 GPa 下合成 cBN 都已有研究报道，但是真正在低压条件下合成出达到实用水平的 cBN 晶体，并使其达到工业生产的水平却是一项难度很大的工作。在认识到困难的同时，我们也应看到，高温高压法因合成腔体小，须选用完全由 B、N 原子组成的 hBN 来实现高的转化率从而增加单产，但在低压合成中，不仅降低了

对设备的要求，而且比较容易实现大的合成腔体从而提高单产，因此开展低压合成cBN的研究是一项极有意义的工作。

3）冲击波法和爆轰波法　1963年前苏联科学院化学物理所C.C Бацанов等用爆炸冲击波法合成了致密相的纤锌矿型BN（wBN），wBN是致密相BN的亚稳相，高温高压合成时温度稍低，但密度性质十分相似，其应用在许多地方与cBN相同。之后，А.Дремин、日本的荒木正任、泽岗昭等做了进一步研究，并实现了商业生产。冲击波合成的wBN粒度较细，由几十纳米的小颗粒，并含有大量的微观晶格缺陷，因而它具有很高的烧结活性。在wBN的应用研究中发现，冲击波合成的wBN制成的聚晶烧结体的硬度和耐磨性能优于静压合成的cBN的烧结体。用这种wBN微粉在静态高温高压下烧结，使其中一部分转化为cBN，形成wBN和cBN的混合烧结体(w+c)BN，虽然它的硬度与cBN烧结体相近，但抗压强度却是cBN的3倍。用(w+c)BN制成的车刀比单一cBN为原料制备的工具抗冲击性更好，有更广泛的用途。1982年Г.Ададуров等提出用高能炸药与石墨结构的BN直接混合后起爆，利用爆轰波产生的高温高压直接作用hBN合成了纳米尺度的超细wBN粉体，并申请了专利。近年来，我国也开展了这方面的研究，并取得了一些成果（见表2.4-51）。

表2.4-51　国内动高压合成致密相氮化硼的一些结果

参　数	致密相氮化硼	
	冲击波法	爆轰波法
压力/GPa	17.5	20.7
温度/K	500	2 900
产品	wBN	wBN + cBN
转化率/%	30	16.3
产量/(ct/kg炸药)	86	140
颗粒尺度/μm	0.2 ~ 40	0.5 ~ 5
单晶尺度/nm	10 ~ 140	10 ~ 25

利用冲击波产生的动态高温高压，虽然能够实现hBN向wBN的转变，而且生产设备简单、成本低，但是在工业规模回收冲击波作用后的BN产物方面遇到了困难。另外，采用冲击波法制得的wBN是超细粉体，尺度大多在1 μm以下，因而给粒度的分选及其直接工业应用带来不便，也对烧结成大颗粒带来困难。

（2）cBN的致密化

cBN单晶体颗粒小，这就限制了它的应用。烧结cBN多晶体通常也称为聚晶cBN多晶体（polycrystalline cubic boron nitride，PCBN），是由许多小的cBN单晶体在高温高压条件下烧结而成的，其烧结可以是固相烧结，也可以是液相或分散性烧结等，烧结时可用cBN直接烧结或添加某些黏结剂，也可以利用hBN直接转变为cBN并烧结在一起。聚晶cBN刀具的刀头材料是聚晶cBN，它是由许多取向不同的cBN小晶粒组成的，改善了cBN的韧度，因此刀具的韧度和抗劈裂能力比单晶制作的刀具大幅度提高，而且聚晶随切削刀具的磨损不断露出新的晶体，使PCBN刀具呈现优良的切削性能，并可制得较大的尺寸。

聚晶cBN及其工具的制造工序大致可分为三个过程：cBN粉末的制造；聚晶体的制造；工具的制造。cBN刀具的坯料有三类：整体聚晶cBN，这种材料的制取方法有两种，其一是由cBN单晶体在高温高压下聚晶而成，这种刀具的成形工艺是将聚晶粒用热冲击法镶嵌在倒杆中，再用金刚石砂轮修磨成形。包镶方法简单，包镶牢固，制造成本低；其二是以cBN + wBN为原料用爆炸法制取聚晶体；在强度和韧度较好的硬质合金基体上，烧结或压制一层0.5 ~ 1 mm厚度的PCBN而制成一种复合刀片，它解决了cBN刀片的抗弯强度低和镶焊困难等问题；以金属镍和钴等作结合剂，利用电镀工艺把cBN的细小颗粒包镶在一定尺寸和几何形状的刀具基体表面上，再经过适当修磨，成为电镀cBN刀具。聚晶cBN工具必须在高温高压下进行烧结，为了在工业上产生这样高的压力，必须采用硬质合金制的特殊模具和大型压机。

PCBN烧结体生产过程中影响因素众多，制造技术复杂，关键技术综述如下。

1）原材料的净化处理　单晶的cBN原料选择和净化是保证PCBN质量的第一关，因为从hBN转化为cBN，由于采用的催化剂不同会影响cBN的质量，尤其是当cBN中存在尚未完全转化的hBN时更是如此，市售的cBN一般残余一部分hBN、叶腊石、石墨、镁、铁等杂质，而且cBN微粉、结合剂粉末中均含有杂质及吸附着氧、水气等，这些都对烧结不利，甚至难以烧结，因此必须在合成PCBN前仔细地对单晶cBN进行物化检测和完善的净化处理过程。通常首先用HCl在电热板上煮沸除去残余金属，然后再在300℃左右用碱去除叶腊石和hBN，最后真空处理，一般压力为10^{-2} Pa，升温至400 ~ 500℃处理3 ~ 5 h除去cBN的表面污垢。

2）结合剂材料的选择及加入量　尽管cBN制造可以不加结合剂也可制成烧结体，但cBN表面一层致密的B_2O_3膜阻碍了粒子间的结合，难以获得足够高强度的烧结体，因此cBN烧结一般均需加入不同材料作结合剂混合烧结使其成为PCBN黏结的桥梁。同时由于cBN比金刚石有更好的可塑性，更易实现自身的键结合，因此加入适量结合剂可降低烧结时的压力、温度等工艺参数，并改善烧结体的性能。

PCBN中的黏结剂大致有三种：Co等金属或合金粘结剂，PCBN烧结体韧度好，缺点是高温下结合剂软化，耐磨性下降；TiC、TiN、Al_2O_3等陶瓷黏结剂，解决了金属结合剂高温软化的问题，但其高温下抗冲击性差、脆性大、易崩刃破损、寿命短；金属陶瓷黏结剂：该类结合剂的PCBN解决了上述聚晶cBN所存在的问题。国外目前采用的金属陶瓷黏结剂中，有硫化物、氮化物、硅化物、硼化物与钴、镍等形成的固溶体等。硅化物是硅与黏结剂中某些成分反应成为一系列合金和金属间化合物，这些含硅元素作结合剂可以获得以具有大量晶面连接的PCBN。一般而言，可将这些粘结剂的一种或数种混合使用。

除黏结剂本身的选择性以外，它的加入量的优化问题也很重要，最佳的加入量是以不会妨碍cBN与cBN界面连接为标准。不同立方含量BN的聚晶立方氮化硼的光学图象如图2.4-152所示。从图2.4-152可见，90%cBN样品中晶粒团聚，平均粒径15 μm，随着cBN含量的降低，平均粒径减小，这与粘结剂的添加降低烧结温度从而避免了晶粒的长大有关。

3）聚晶中cBN的含量及粒度的选择　为了保证PCBN的质量，PCBN烧结体中cBN的含量一般保持在70% ~ 90%（质量分数）。如果cBN的含量低于50%，则烧结体的硬度下降，导致切削刃发生塑性流动而使刀片破损；如果含量超过95%，则烧结体性能变差，cBN晶粒易脱落，耐磨性大减，导致刀具的月牙洼形大量增加，从而使切削刃部变锋利而最终破损。另外，cBN颗粒尺寸和含量也有一定的对应关系。当cBN粒子的平均粒度 > 2 μm时，如果PCBN烧结体中cBN含量 < 65%（体积分数），PCBN强度硬度都较低，因此cBN含量必须达到65% ~ 75%（体积分数）；但当cBN平均粒度 > 30 μm时，刀具的切削刃容易由于cBN颗粒自身的崩裂而破损，因此cBN粒径最好不要超过30 μm；但若只用平均粒度小于2 μm的cBN粒子时，若CBN含量 > 65%（体积

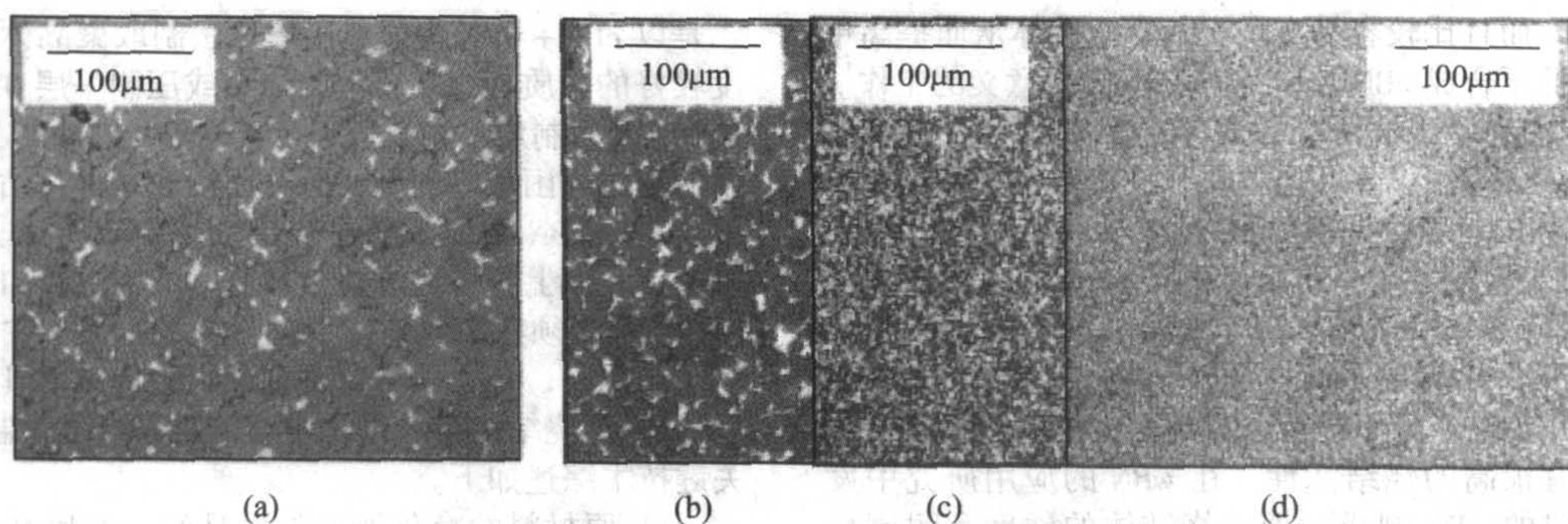


图 2.4-152 不同立方氮化硼含量的聚晶立方氮化硼的光学图像

(a) 90%（质量分数）cBN；(b) 80%（质量分数）cBN：20%（质量分数）Al/Ti；(c) 50%（质量分数）cBN：50%（质量分数）TiC；(d) 45%（质量分数）cBN：55%（质量分数）TiC

分数)，则不可能获得组织结构均匀的烧结体，因此当用小于2 μm（特别是 < 1 μm）的 cBN 且其含量为混合料总体积的50%～65%（体积分数）时，能获得组织结构均匀、硬度高的烧结体。

4) PCBN烧结工艺的研究　cBN需要很高的压力和温度才能烧结，而且由于cBN在常压下是亚稳相，为了防止cBN向hBN逆转化，烧结必须在cBN热力学稳定的温度、压力范围内进行。由于cBN与金刚石一样系共价键型结合的晶体，晶界能和自扩散系数小，纯（单体）的cBN粉末烧结很困难，烧结过程符合单一系固相烧结的一般规律，在高温高压下，cBN晶体发生塑性变形，并经过塑性流动为主的物质迁移过程变成致密体，经过再结晶和晶粒长大变成自身原子结合的多晶体。多晶体的晶粒已不是原先的cBN颗粒，晶界也非原来的颗粒间界。在塑性形变中，除了位错运动的滑移外，孪生也起重要作用。采用热压方法，在7 GPa、1 700℃可获得97%的理论密度的产品。为了克服cBN粉末烧结困难的问题，在烧结时必须添加烧结助剂，以便在烧结时形成液相（即液相烧结），达到使cBN粉末致密化的目的。

烧结的主要参数是压力、温度和合成时间。由于烧结的最佳功率值 $W_{最佳}$ 和cBN转化为hBN的 W_A 值较为接近，所以温度必须控制在很窄的范围内。通过压力调整可以扩大聚晶温度的选择，应当注意两者的匹配。cBN合成与烧结时所需的压力、温度条件基本相同，采用的装置也完全相同。合成或烧结时所需的压力为5～6 GPa，温度为1 300～1 500℃，属于高温高压范围。

从其组织来看，聚晶cBN大致可以分为两种，一种是无黏结剂，cBN晶粒之间相互直接结合形成聚晶体。聚晶cBN的性能主要取决于cBN的含量、晶粒尺寸、使用的催化剂和溶剂，所采用的烧结方法以及是否存有惰性填充剂等。另一种是cBN晶粒通过黏结剂保持晶粒之间连结的聚晶体。黏结剂的成分不同，硬度和 K_{IC} 的分布有一定的范围，cBN含量越多，K_{IC} 值越高。

6.4 氮化硼的应用

BN材料具有耐高温、耐腐蚀、高导热、高绝缘、可机械加工、质轻、润滑、无毒等优良性能，近十年来BN材料制造技术的发展和新兴技术对新材料的特殊要求，使得这种新型无机材料在冶金、化工、机械、电子、原子能、宇宙航行等工程、科学技术和工业生产中获得了广泛的应用。

(1) hBN粉末应用

利用hBN摩擦因数小、自润滑性好的特性，可作为一种理想的固体润滑剂（图2.4-153），比 $MoSi_2$、ZnO和石墨的性能更佳，尤其是在 < 900℃时更为理想。而且色泽洁白，不会沾染机件，故粒度为0.5 μm的BN，在钟表行业的无油润滑中有着广泛的应用。hBN与水、油、脂和溶剂制成水溶性型、油溶性型和溶剂等类型润滑剂，使用温度高（空气中900℃，真空1 200℃，惰性气体中1 600℃）。



图 2.4-153 六方氮化硼润滑剂及各种部件

1) 机械工业、化工行业　BN粉的抗氧化能力比石墨强，可用作减摩绝缘隔热材料，使用在高温炉的输送机链条、滚珠轴承以及工作温度在400～1 000℃的滑动部分等，效果相当好。

2) 冶金行业　利用BN的耐热、耐腐蚀性，可在金属热处理及超硬合金烧结时用的石墨垫板和石墨模上喷敷BN粉，既可防止金属掺碳，又可解决合金内的黏结剂与石墨的润湿问题。将BN粉末添加到某些金属粉末中，用粉末冶金工艺加以烧结，可以制得具有自润滑性能的粉末冶金产品，如无油轴承（自润滑轴承）、滑动电刷、触点等零部件。BN粉末还可以作为玻璃微珠的防黏剂、玻璃和金属成形时的脱模剂。

3) 制造行业　hBN可大量用作生产cBN的原料和特种树脂的填充剂，也可作为可切削陶瓷的添加剂。

4) 纺织行业　BN悬浮油呈白色或淡黄色，用在纺织机械上不污染纤维制品，目前已大量用于纤维纺织机械的润滑。

5) 宇航工业　BN粉末可以分散在耐热润滑油脂、水或溶剂中使用，喷涂在摩擦表面上形成干膜，填充在树脂、陶瓷、金属等表面上做成宇航工程上使用的耐高温自润滑复合材料，也可以把BN粉末直接擦涂在导轨表面上使用。

(2) hBN制品应用

由于BN具有许多优良的理化性质，作为新材料，可在新技术开发中占有特殊的地位。

1) 电子电器行业　以BN制作的坩埚对Si晶体具有稳定性，可用作蒸发器部件，用于单晶半导体材料的生产。BN制品也可制造砷化镓、磷化镓、磷化铟等半导体材料的容器、各种半导体封装散热底板、移相器的散热棒、行波管收集极的散热管、半导体和集成电路用的p型扩散源、熔断

器的充填材料、各种加热器的绝缘子、加热管套管、高频电缆的绝缘或介质材料、以及在不同场合使用的高温、高频、高压、绝缘散热部件（图2.4-154）。

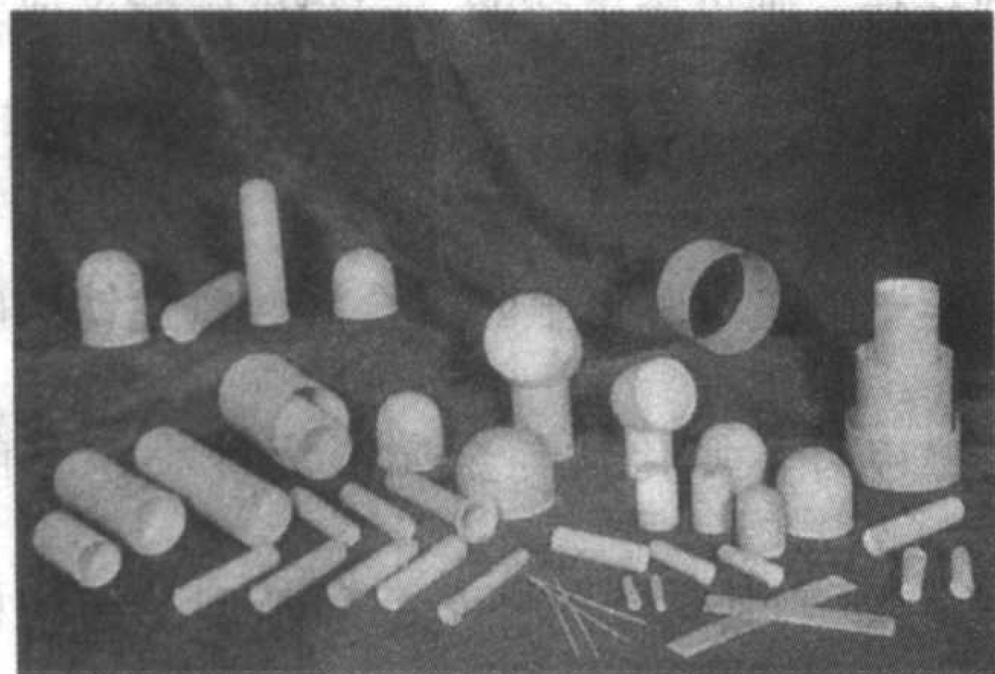


图2.4-154 六方氮化硼各种部件（电子电器行业）

2）机械制造行业 利用BN的耐高温、电绝缘性能，BN制品可以用作等离子体焊接工具的高温绝缘部件、多种加热器的衬套、等离子体发射光谱分析仪的高温绝缘筒、离子注入机真空室中的绝缘零件、超高压压力传递材料等。

3）化工冶金行业 利用BN对玻璃、金属熔体的不润湿和耐侵蚀性的化学稳定性，在特殊冶炼中用作熔炼多种有色金属、贵金属和稀有金属的坩埚、器皿、输送液体金属的通道、输送泵等部件及铸钢和注玻璃的模具（图2.4-155）。在制造薄膜电容和卷烟包装纸时，用BN作为熔融铝、铅蒸发盛器，可以收到高质高产的效果。BN制品也可用作熔制硼单晶的器皿和作为高级耐火材料（如连铸用的分离环等）使用。利用BN高的导热特性，可以用作煤矿井下防爆电机的绝缘散热、高温热电偶保护陶管。BN还可用作高频炉的热遮体或发火器材料。

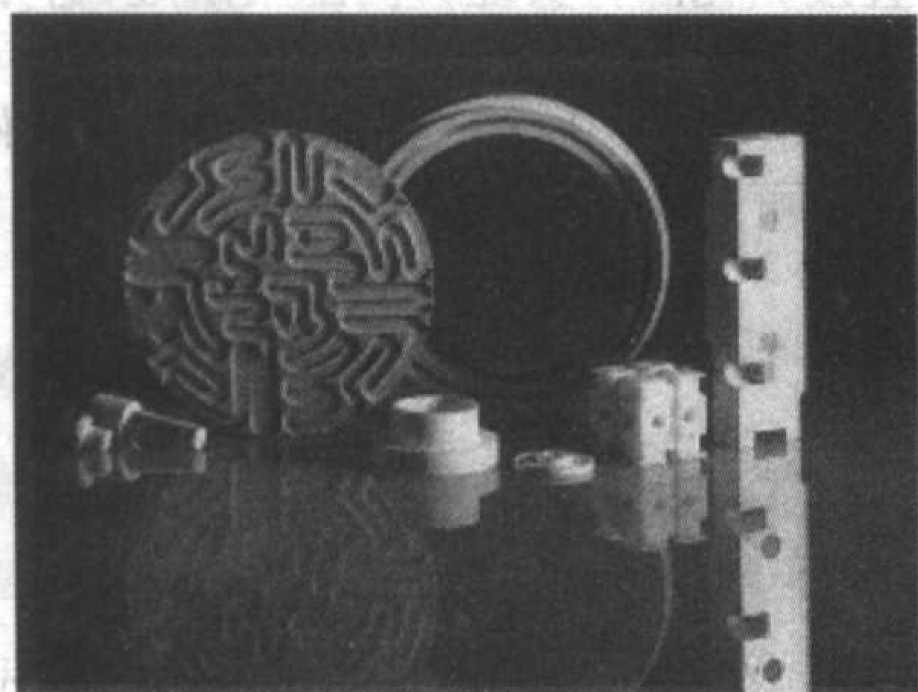


图2.4-155 六方氮化硼各种部件（化工冶金行业）

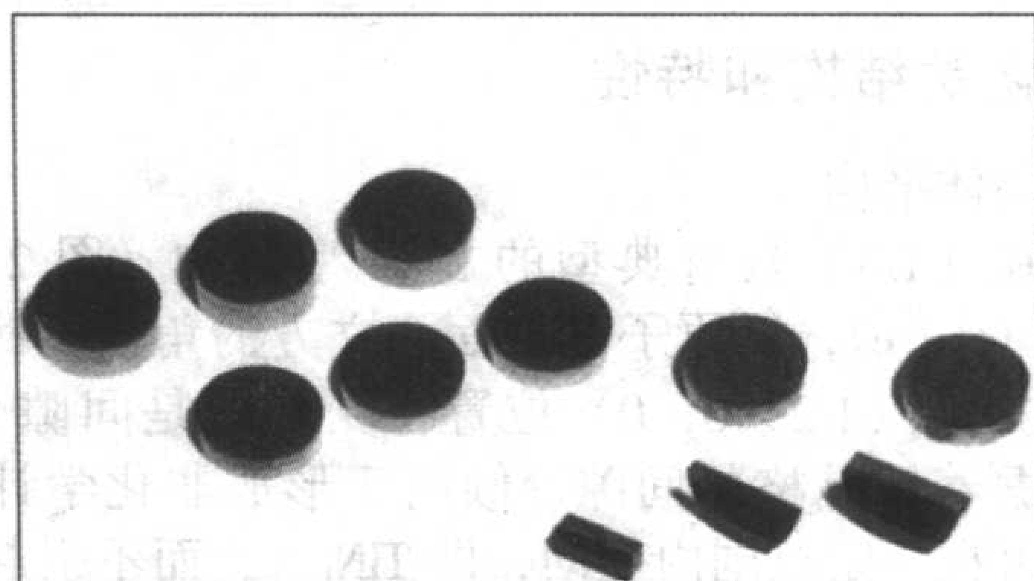
4）光电行业 BN可作红外和微波偏振器、红外线滤光片、钠光灯的衬里、250.0～650.0 nm的荧光材料、激光仪的光路通道材料、微波窗口材料。BN的热导性好、宽带隙和低介电常数等其他一些特性对于制造光电器件也是非常有吸引力的。利用BN的发光性，也可用作为场致发光材料。

5）航天航空 利用BN的耐高温、耐腐蚀、电绝缘性能，可以制作高温构件、火箭燃烧室内衬、宇宙飞船的热屏障、磁流体发电机的耐蚀件等。涂有BN的无定形碳纤维可用于火箭的喷嘴。利用BN介电系数和介电损耗小、可被微波辐射穿透等特性，可用于雷达的传递窗中。另外，BN纤维可用作透波材料的补强剂。

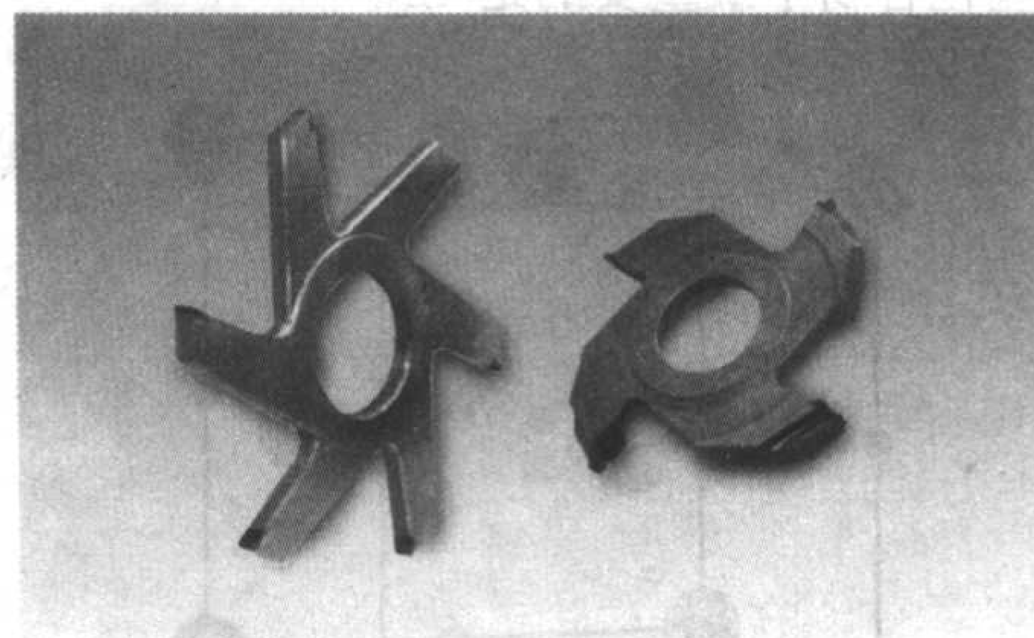
6）原子能 BN中由于有硼原子存在，故具有较大中子吸收截面，在原子反应堆中用作控制中子速度和数量的控制棒和屏蔽材料，以代替硼钢而提高使用温度。

（3）cBN应用

1）机械行业 由于cBN硬度高，热稳定性好，化学稳定性和导热性均很好，因此是一种理想的刀具材料（图2.4-156），主要有三类cBN刀具：cBN多晶体、wBN多晶体和cBN-硬质合金复合体。cBN磨具具有生产率高、寿命长、本身损耗低、加工件精度高、被加工表面质量好等一系列优点，正逐步取代传统磨具，并以每年15%～25%的速度增长。cBN砂轮（图2.4-157），可以用树脂、金属、陶瓷等各种材料作黏合剂，也可用电镀方法制造。cBN也可作为磨料使用（图2.4-158）。



(a)



(b)

图2.4-156 立方氮化硼刀具

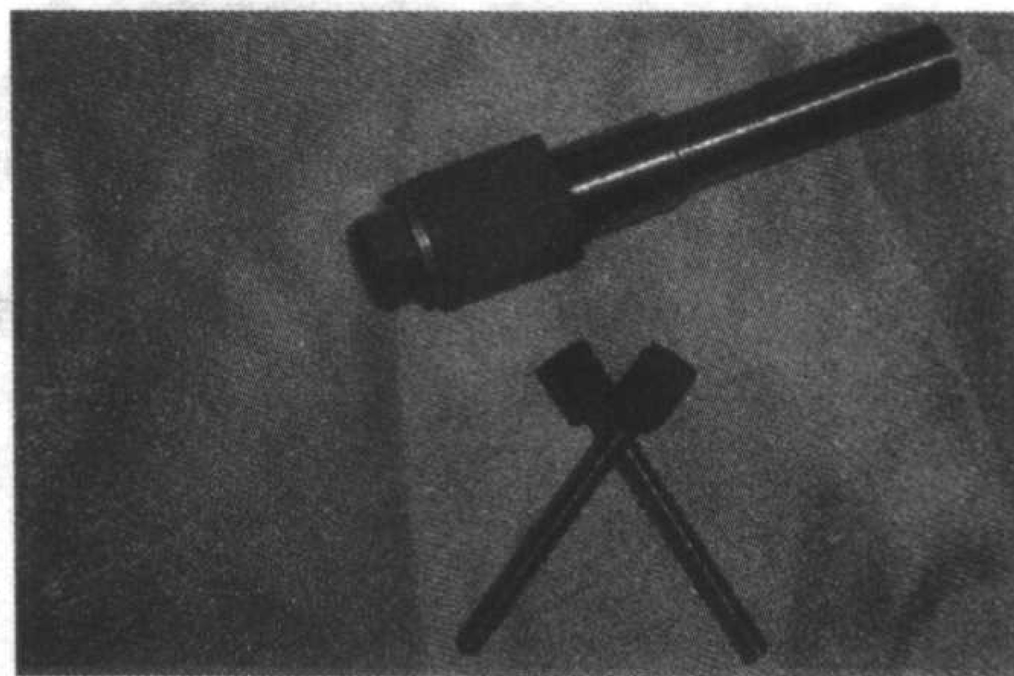
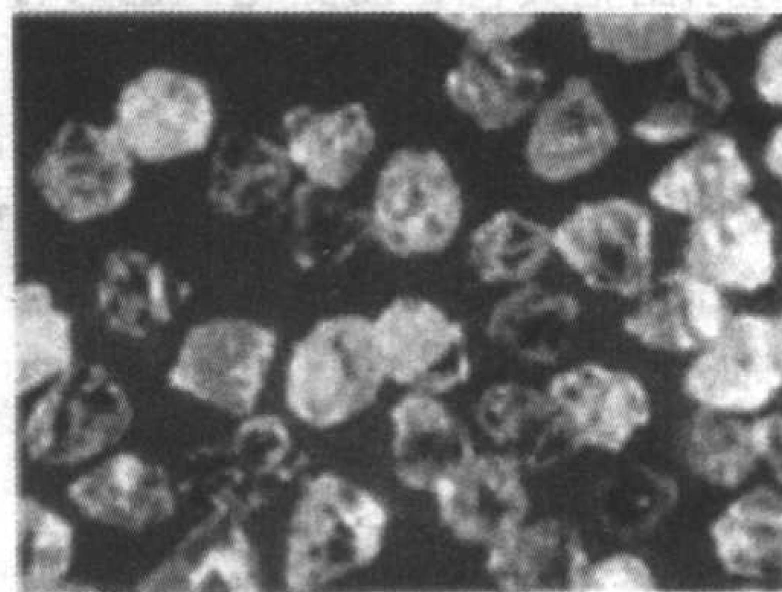
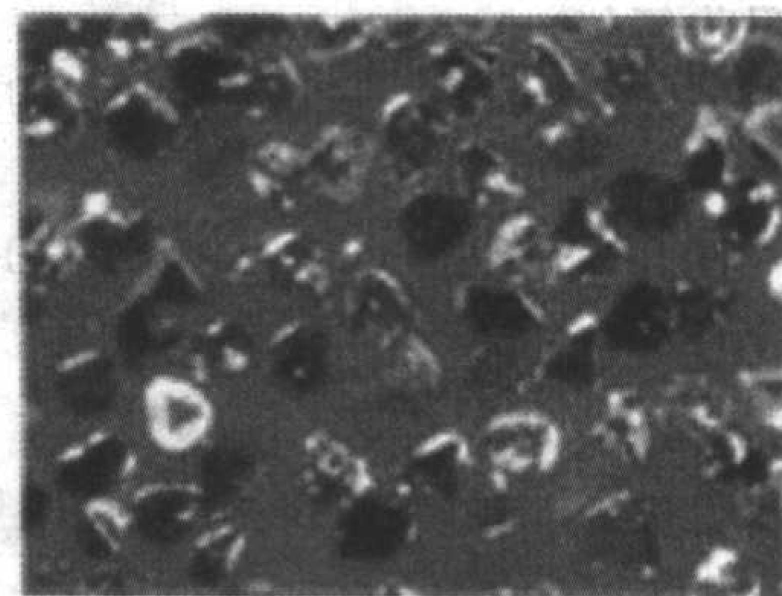


图2.4-157 内圆磨立方氮化硼砂轮



(a)



(b)

图2.4-158 不同颜色立方氮化硼单晶及磨料

2）地质　cBN可用作地质钻头。

3）半导体　cBN是典型的Ⅲ－Ⅴ族氮化物，具有很宽的直接能隙，特别适合制作高温半导体器件和短波长固体器件。

7　氮化钛陶瓷

7.1　氮化钛结构和特性

（1）晶体结构

氮化钛（TiN）具有典型的NaCl型结构（图2.4-159）：面心立方（f.c.c），氮原子占据面心立方的角顶，钛原子占据面心立方的（1/2，0，0）位置。氮化钛是间隙化合物，氮原子占据着钛晶格的间隙，倾向于形成非化学计量化合物，组成可在一定范围内变动，即 TiN_{1-x}，而不引起氮化钛的结构发生变化，而这些氮化物相互之间又能形成一系列固溶体。这些化合物中最重要的是TiN。

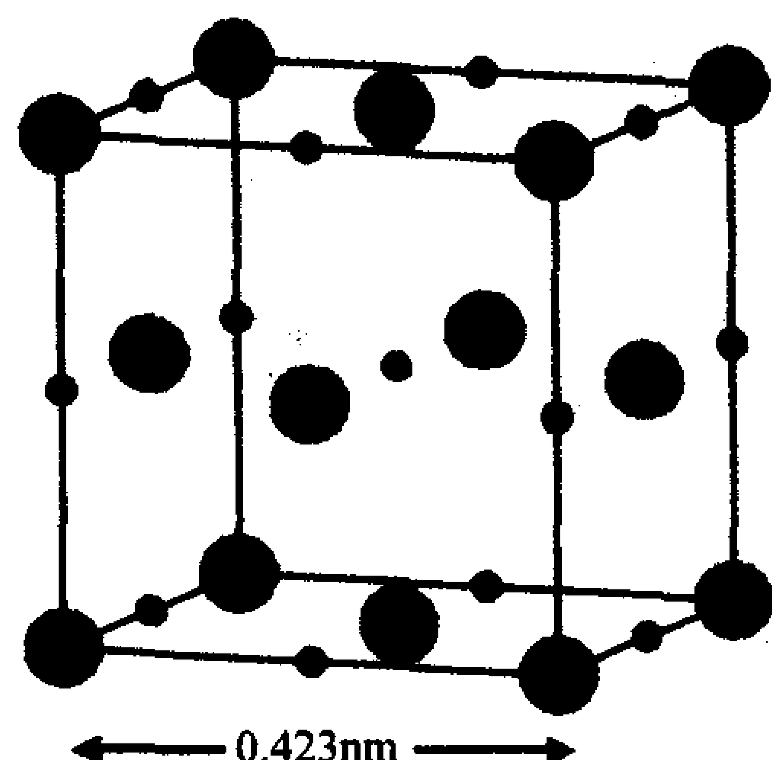


图2.4-159　氮化钛晶体结构示意图

由于TiN、TiC、TiO三者晶格参数接近（分别为0.423 nm、0.432 8 nm、0.415 nm），氮原子常被碳原子、氧原子以任意比例取代形成连续固溶体。氮原子的变化会引起氮化钛的物理性质发生变化，如氮含量减少、碳含量增加，氮化钛的晶格参数增大、显微硬度增大、抗热震性降低等。

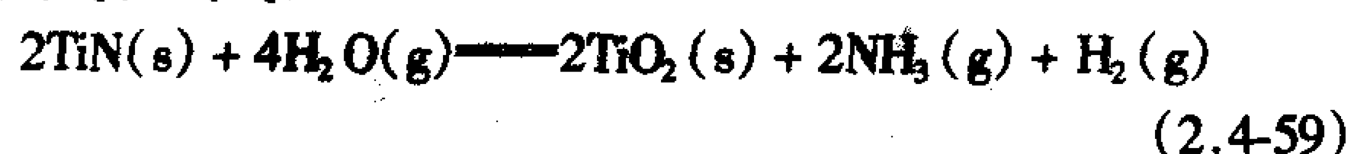
（2）物理化学性质和力学性能

① 物理性质　氮化钛的颜色随组成的改变而变化，它可表现为亮黄色到金黄色光泽。纯金在波长470 nm附近有最大吸收峰，显示出金黄色，而氮化钛也具有与纯金波长相近的分光反射率，故呈金黄色。

氮化钛具有很多类似金属的性质，熔点高达2 950℃，密度大（在25℃时为5.22 g/cm³），有很好的导电、导热性，而且像金属一样，它的导电性随温度升高而降低。当温度为1.2 K时，氮化钛还具有超导性（superconductivity），是一种优良的超导材料。比表面积超过200 m²/g的氮化钛还是一种很好的催化剂。

② 化学稳定性　常温下，氮化钛很稳定，在真空中加热会全部分解失去氮，生成含氮量比氮化钛少的升华物。升华物仍可重新吸收氮气。

氮化钛不溶于水，加热时能与水蒸气反应生成二氧化钛、氨气和氢气：



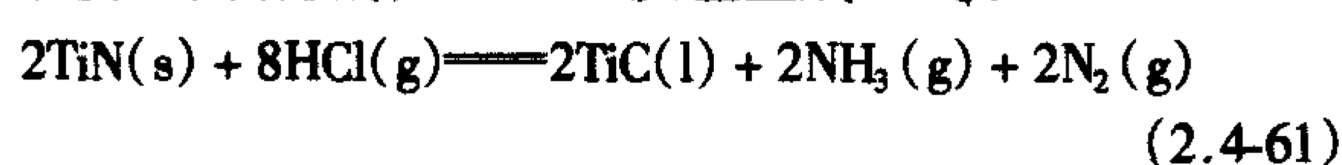
$$2TiN(s)+4H_2O(g)=2TiO_2(s)+2NH_3(g)+H_2(g) \quad (2.4\text{-}59)$$

氮化钛在加热时与氯气反应，生成 $TiCl_4$：



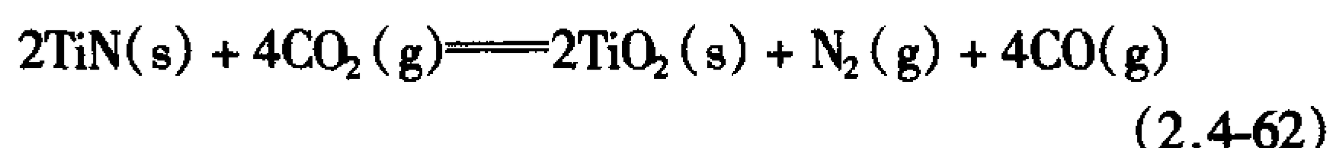
$$2TiN(s)+4Cl_2(g)=2TiCl_4(l)+2N_2(g) \quad (2.4\text{-}60)$$

氮化钛与氯化氢在1 300℃反应生成 $TiCl_4$：



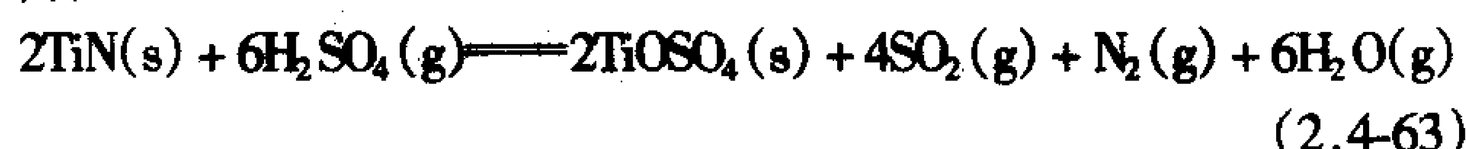
$$2TiN(s)+8HCl(g)=2TiC(l)+2NH_3(g)+2N_2(g) \quad (2.4\text{-}61)$$

氮化钛与二氧化碳缓慢反应生成二氧化钛：



$$2TiN(s)+4CO_2(g)=2TiO_2(s)+N_2(g)+4CO(g) \quad (2.4\text{-}62)$$

除硝酸外，氮化钛在稀酸中相当稳定，不受强酸侵蚀。若有氧化剂存在，则可溶于盐酸，与热浓硫酸反应生成硫酸氧钛：



$$2TiN(s)+6H_2SO_4(g)=2TiOSO_4(s)+4SO_2(g)+N_2(g)+6H_2O(g) \quad (2.4\text{-}63)$$

氮化钛溶于热王水和氢氟酸混合液。氮化钛与碱反应放出氨气。

除钴、镍以外，氮化钛与金属湿润性小，有自润滑作用。

③ 力学性能　氮化钛陶瓷是一种新型的结构材料，莫氏硬度为8～9，显微硬度为21 GPa。

④ 生物相容性　氮化钛与机体具有良好的相容性，在生物材料方面具有广阔的应用前景。

7.2　氮化钛陶瓷制备技术

（1）TiN粉末的制备

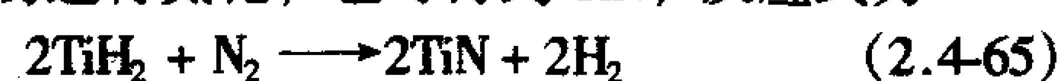
1）直接氮化法　金属钛粉或 TiH_2 直接氮化法是TiN的传统制备法，以钛粉或 TiH_2 粉为原料，在 H_2 存在的条件下与 N_2 或 NH_3 反应生成TiN粉，合成温度为1 000～1 400℃。

细粒钛粉氮化常见的反应温度为1 200℃，氮化时间1～4 h，粉碎产物重复操作几次，即可得到化学计量的氮化钛粉，反应式为



$$2Ti+N_2 \longrightarrow 2TiN \quad (2.4\text{-}64)$$

用金属氢化物进行氮化，也可得到TiN，反应式为



$$2TiH_2+N_2 \longrightarrow 2TiN+2H_2 \quad (2.4\text{-}65)$$

直接氮化法工艺简单，合成的TiN氮含量高，但以金属钛为原料的直接氮化法，要经历高温熔融过程，且反应时间长，容易产生烧结现象。

2）二氧化钛还原氮化法　在氮气存在的条件下碳热还原氮化二氧化钛可制备氮化钛。其总反应为



$$TiO_2+2C \longrightarrow TiN+2CO \quad (2.4\text{-}66)$$

一定条件下 TiO_2 和炭反应生成TiC：



$$TiO_2+3C \longrightarrow TiC+2CO \quad (2.4\text{-}67)$$

式（2.4-66）减去式（2.4-67）得

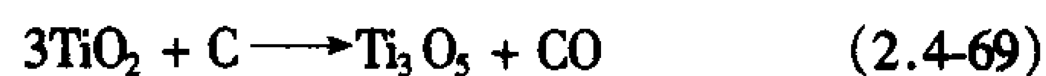


$$TiC+1/2N_2 \longrightarrow TiN+C \quad (2.4\text{-}68)$$

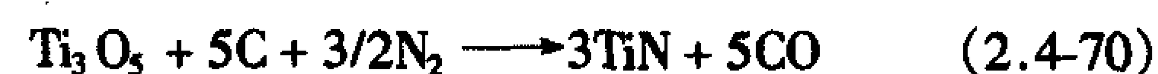
式（2.4-68）在900～1 700 K的自由焓方程式为

$$\Delta G_T=-36.76+19.80\times10^{-3}T$$

当自由焓为零时，式（2.4-68）的反应平衡温度为1 584℃。从热力学计算得到的温度对采用 TiO_2-C-N_2（或分解氨 NH_3+H_2）合成氮化钛具有指导意义，即合成温度一般不要高于此温度。许多研究者证实，二氧化钛碳热还原氮化制备氮化钛粉末反应的中间相产物为 Ti_3O_5，反应过程分两步：

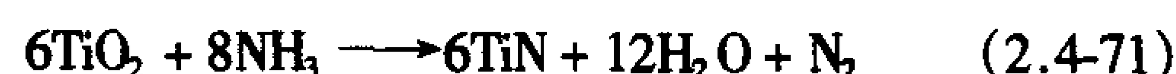


$$3TiO_2+C \longrightarrow Ti_3O_5+CO \quad (2.4\text{-}69)$$



$$Ti_3O_5+5C+3/2N_2 \longrightarrow 3TiN+5CO \quad (2.4\text{-}70)$$

二氧化钛碳热还原氮化法制备氮化钛粉末，氮化剂可用纯氮（99.99%）或分解氨（NH_3+H_2），以氨气作为氮源的反应式为



$$6TiO_2+8NH_3 \longrightarrow 6TiN+12H_2O+N_2 \quad (2.4\text{-}71)$$

用纯氮作氮化剂时，温度在系统中起重要作用，当反应温度低于1 250℃时，反应进展不顺利，即使反应时间延长，还原氮化过程中的中间产物 Ti_3O_5 也很难消失，只有当反应温度达到1 300℃时才能合成单相的氮化钛，并显示氮化钛粉末的本色——金黄色。当反应温度再升高，则会加速反应进行，并使反应更加彻底。如果用分解氨作氮化剂时，反应

进行则受分解氨流量的影响。流量过大时，几乎不生成氮化钛，此时若温度适当，则会生成碳化钛。用 TiO_2-C-（N_2 + $3H_2$）系统合成氮化钛，试验条件较为苛刻，因此工业上生产氮化钛常用纯氮作氮化剂。不论用纯氮或分解氨作氮化剂，系统压力对反应速度无明显影响。

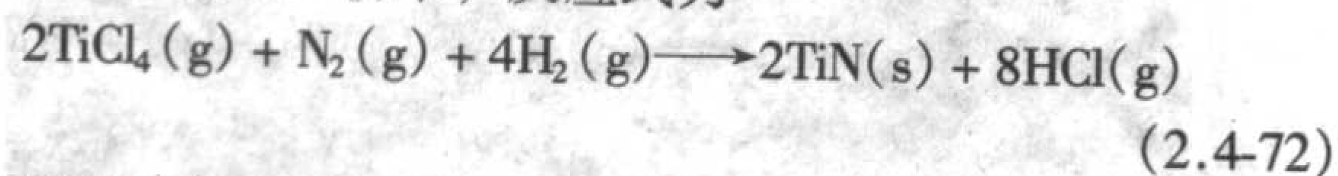
以 TiO_2 为原料，在炭质还原剂石墨的存在时，与 N_2 反应生成 TiN，合成温度为 1 380 ~ 1 800℃，反应时间为 15 h 左右，制备的氮化钛粉末粒径一般在 5 μm 左右，如果原料进一步处理，可得到粒径小于 1.5 μm、纯度 98% ~ 99% 的氮化钛粉末。但是该工艺所生产的氮化钛粉末 O、C 含量偏高，为了得到 O、C 含量低的 TiN，需要更高的温度、更长的时间和几步净化操作。

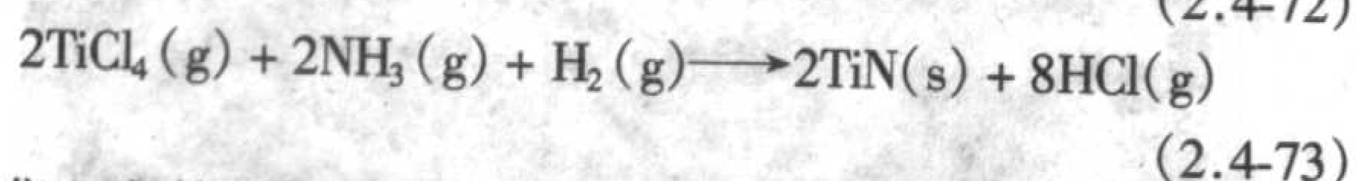
江涛等采用铝直接还原氮化制备氮化钛粉，首先生成 Ti，然后再氮化合成 TiN。郑雅杰等[15]以钛酸丁酯为原料，通过溶胶-凝胶法制备了 TiO_2 凝胶，在高温下煅烧此凝胶得到 TiO_2，将此 TiO_2 粉末在 900℃以上用氨进行氮化，制得金黄色的氮化钛。李景国等[16]先制备纳米 TiO_2，将此 TiO_2 粉末在 800℃以上用氨进行氮化，制得了 20 nm 的 TiN 粉体。

碳热还原氮化法一般是以 TiO_2 为原料，需经过四价钛还原成三价钛的过程，而这一过程是在高温下进行。不久前，日本琦玉大学推出一种在低温条件下生产氮化钛的新工艺，首先将氧化钛和镁粉按 3:1（质量比）混合均匀后，在纯氮中于 525℃加热 1 h，使氧化钛变为氮化钛。

3）化学气相沉积法（CVD 法） 化学气相沉积技术是制备氮化钛薄膜涂层的常用方法。其原理是以 $TiCl_4$ 或工业纯钛作钛源，通入纯氮或分解氨（NH_3 + H_2），通过化学的方法直接在基体上沉积生成氮化钛薄膜，或用钠、镁作还原剂还原 $TiCl_4$，沉积形成氮化钛薄膜。以气态的 $TiCl_4$ 为原料，氢气为还原剂与 N_2 作用生成 TiN，需经过四价钛还原成三价钛的过程，合成温度为 1 100 ~ 1 500℃，为此袁泽喜等采用 $TiCl_3$ 低温化学气相沉积 TiN 涂层。

古宏晨等以 $TiCl_4$ 与 H_2、N_2 或 NH_3 反应制备了超细 123 ~ 283 nm 的 TiN 粉末，反应式为


$$2TiCl_4(g) + N_2(g) + 4H_2(g) \longrightarrow 2TiN(s) + 8HCl(g) \qquad (2.4\text{-}72)$$

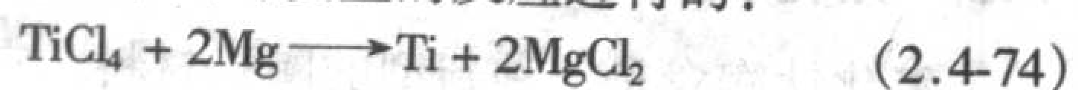

$$2TiCl_4(g) + 2NH_3(g) + H_2(g) \longrightarrow 2TiN(s) + 8HCl(g) \qquad (2.4\text{-}73)$$

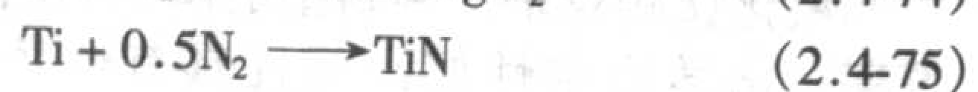
曹立宏等采用直流电弧等离子体蒸发冷凝法，以高纯金属 Ti 为原料，在高温氮等离子流中制备出了纯度大于 98%（质量分数）、粒度可在 8 ~ 80 nm 范围内变化的氮化钛纳米粉末。

朱勇采用直流磁控溅射-冷凝-原位加压方法制备了 8 nm 的固体氮化钛，它是 Ti_2N 和 TiN 的混合物。

化学气相沉积法合成的 TiN 纯度高，但生产效率低、成本高。

4）气相法 四氯化钛与氮或分解氨在 1 300℃以上的温度反应能制备高纯的氮化钛粉末，但此法还原效率低，转化率一般低于 20%。最近采用镁或钠作还原剂，在 750 ~ 1 050℃ 范围内，在氮气或分解氨（NH_3 + N_2）气氛中，$TiCl_4$ 在气化的同时还原氮化而获得氮化钛，四氯化钛的还原效率可达 98%。因为是在气相中发生反应，粉末中不含主要杂质，所得的粉末细于 1 μm。用 7%（质量分数）的 HCl 溶液净化反应产物，以溶解生成的金属氯化物盐类和未反应的镁、钠或 $TiCl_4$。氮化钛不溶于 HCl，留在收集器底部。氮化钛粉末生产是通过两个同时发生的反应进行的：


$$TiCl_4 + 2Mg \longrightarrow Ti + 2MgCl_2 \qquad (2.4\text{-}74)$$


$$Ti + 0.5N_2 \longrightarrow TiN \qquad (2.4\text{-}75)$$

用气化的镁或钠气相还原 $TiCl_4$，得到很细（< 1 μm）的钛粉。由于比表面积大，这种钛粉具有很高的活性，易与氮结合，生成所需的氮化钛产品。因为气相还原法不用含氧的原料，在处理过程中又不暴露在空气中，所以产品中的氧含量低，合成的纳米氮化钛粉体如图 2.4-160 所示，颗粒尺寸约为 3 nm。

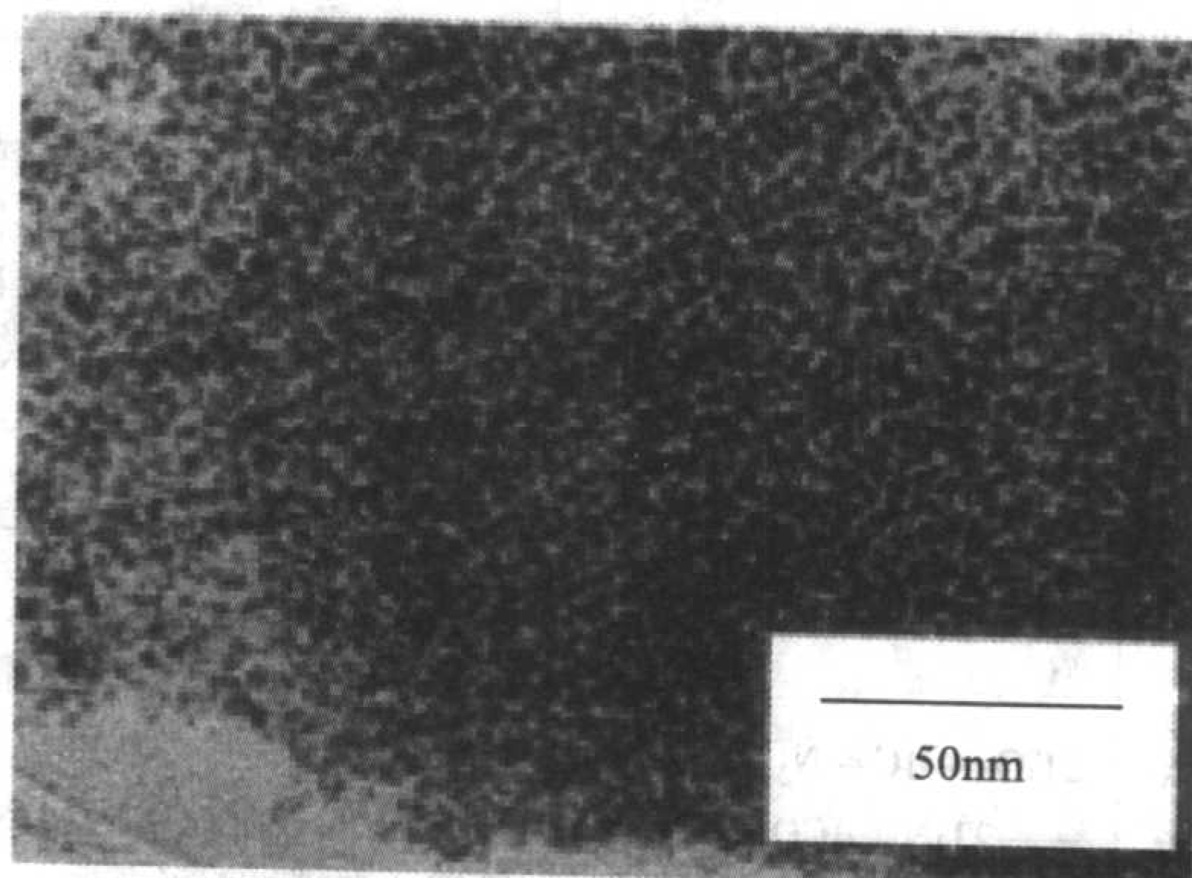


图 2.4-160 气相法合成的纳米氮化钛粉体

5）自蔓延高温合成法 利用燃烧合成技术制备氮化物陶瓷粉末的方法可分为元素化合法和还原化合法两种。

① 元素化合法 元素化合法是以纯金属粉为原料在高压氮气中直接进行氮-金属燃烧合成，根据氮源的不同，可将反应分成气（气体氮源）-固（Ti 粉末压坯）、液（液氮）-固和固（固体氮源，如 NaN_3 等）-固。其中前两者对氮气压力和稀释剂都很敏感，而固 - 固反应对两者均不敏感，是最简单的合成方法。气 - 固燃烧合成氮源易得，是最典型常用的方法，这种方法工艺简便，但因需要纯金属钛粉作原料而制备成本较高。

② 还原化合法 还原化合法是以金属氧化物为原料，在氮气中被金属（如 Mg，反应式为 $TiO_2 + 2Mg + N_2 \rightarrow TiN + 2MgO$）还原，随后再经酸蚀、水洗、干燥等处理得到合成产物。由于反应与工艺过程较为复杂，还原化合法尚未在生产中获得应用。还原化合法的优势在于原料价格较低，特别是对许多难熔元素来讲，得到高纯度的氧化物要比得到高纯度的单质容易得多，因此采用还原化合法可以得到纯度更好的合成产品。

林立等在氮气环境中采用镁加炭联合还原，获得含氧量很低的合成产物，制备的氮化钛粉末是 TiN + Ti_2N 的混合物，粒径分布为 0.2 ~ 1.0 μm，平均粒径为 0.5 ~ 0.6 μm。

6）机械合金化法 最近几年，国外已开始研究高能球磨过程中粉末与球磨气氛的相互作用，并试图用它作为一种新的化合物合成手段。采用机械合金化法可合成氮化钛，Wexler 等将单质 Ti 粉放在氮气或氨气氛中高能球磨，获得了纳米结构的 TiN；Zhang 等将单质 Ti 粉放在对二氮杂苯与苯的有机混合液中，高能球磨 336 h，直接合成了 TiN。刘志坚等用 $TiH_{1.924}$ 粉末代替 Ti 粉在流动的氮气氛中高能球磨 100 h 后，几乎所有的 $TiH_{1.924}$ 都转化成了 TiN，大大提高了合成速率。熊惟皓等将粗颗粒的 TiN 粉进行高能球磨来获得纳米颗粒粉体。

7）微波碳热还原法 刘兵海等采用微波加热技术，在 1 200℃碳热还原 TiO_2 仅用 1 h，就制备出了高纯、平均粒度为 1 ~ 2 μm 的 TiN 粉料，与常规碳热还原法相比，合成温度降低了 100 ~ 200℃，合成周期缩短。

8）有机钛化物氮化法 将异丙氧钛 Ti-（O-i-C_3H_7）$_4$、酒石酸钛（三价钛）固态配合物［$Ti(OH)(C_4H_4O_6)\cdot H_2O$］等与氨气或 N_2H_4 等进行氮化反应，可得到不含杂相的氮化

钛晶体。

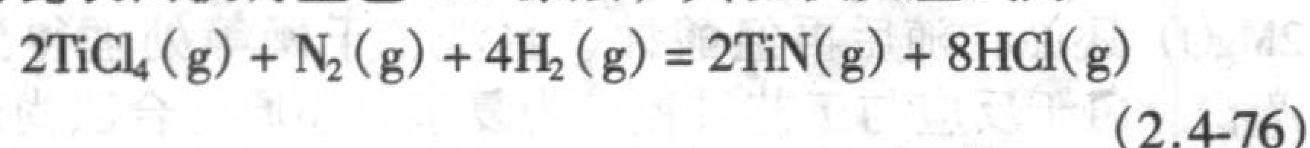
9）置换法 TiS_2 与氨气反应，Ti 与 BN 反应，也能得到氮化钛。常用的一些制备方法对比见表 2.4-52。

表 2.4-52 TiN 粉的制备方法

方法	反应方程式	反应温度/℃	特性
钛粉或氢化钛氮化法	$2Ti+N_2 = 2TiN$ $2TiH_3+N_2 = 2TiN+3H_2$	1 000～1 400	可得到超细和氮含量高的粉末，虽然工艺简单，但时间较长（约 30 h），氧、碳含量较低，但球磨时带入 WC 杂质较多，原料钛粉较贵
TiO_2 碳还原法	$2TiO_2+4C+N_2 = 2TiN+4CO$	1 300～1 800	易制得超细活性粉末，但不易达到高纯度，如配料、合成温度适当，也可以达到高纯超细粉料，此方法工艺简单、原料便宜、反应时间短（约 15 h）、生产效率高
化学气相沉积法（CVD 法）	$2TiCl_4+N_2+4H_2 = 2TiN+8HCl$	1 100～1 500	制备的粉料细、纯度高，为超细活性粉料，但生产效率较低、成本高
自蔓延高温合成法	$2Ti+N_2 = 2TiN$		反应速度极快，效率高，能耗低，成本低廉，适于大规模工业生产

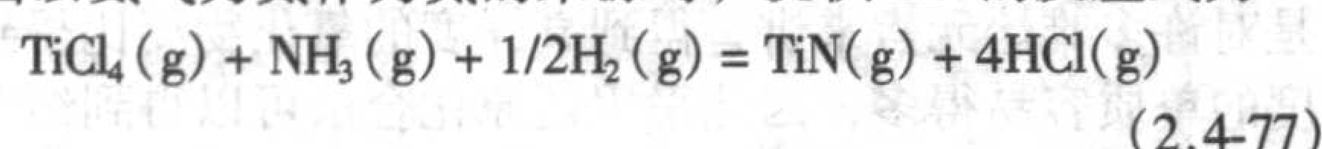
（2）TiN 涂层的 CVD 沉积

TiN 的研究多局限于涂层方面，当 CVD 法沉积 TiN 以氮气作为氮源时，在日用陶瓷上适宜的沉积温度为 800～850℃，各气体流量尽可能小些，基体表面处理适当，均可以在陶瓷表面获得金色 TiN 涂层，其沉积反应式为



$$2TiCl_4(g)+N_2(g)+4H_2(g)=2TiN(g)+8HCl(g) \quad (2.4\text{-}76)$$

当以氨气为氮作为氮的来源时，沉积 TiN 的反应式为



$$TiCl_4(g)+NH_3(g)+1/2H_2(g)=TiN(g)+4HCl(g) \quad (2.4\text{-}77)$$

以氨气为氮源反应的生成自由焓比以氮气为氮源反应的生成自由焓小得多，因此有可能在比较低的温度下进行沉积，但是反应所得的涂层基本上都是偏红的金色，这与氨气作为氮源使基体表面吸附的氮原子增多、导致涂层中氮含量高有关，结果造成沉积涂层的颜色金色偏红。因此，从沉积涂层的色泽来看，以 $TiCl_4$-N_2-$4H_2$ 系沉积反应的效果比较好。

（3）TiN 陶瓷的制备

TiN 多作为添加剂使用，单相 TiN 陶瓷的研究比较少，所采用的合成方法有常压烧结、反应烧结、热压烧结、热等静压烧结、加压燃烧合成、电火花烧结。典型的 TiN 陶瓷产品如图 2.4-161 所示。张宇民等采用燃烧合成工艺制备了 TiN 陶瓷件。压坯由 70μmTi 加 15μmTiN 稀释剂经干压而成，孔隙率为 45%，压坯与高压（80 MPa）氮气反应，在 TiN 合成的同时，获得了致密的陶瓷件，密度为理论密度的 75%。R.M.Marin－Ayral 在 98 MPa 压力下，通过外部加热来引燃燃烧合成反应，燃烧合成样品中最大含氮量为 46.5%，样品如图 2.4-162 所示。图 2.4-163 和图 2.4-164 分别是不同升温速率下材料断面的形貌照片，低升温速率下，材料断裂形貌类似于 Ti 在高温下氮化获得的 TiN 陶瓷的典型显微结构；而在高升温速率下，则可观察到互锁的 TiN 晶体的致密结构。两者显微结构的差别主要与它们的反应机制不同有关，低升温速率下，SHS 反应未能启动，类似于常规氮化，而在高升温速率下，则发生 SHS 反应。燃烧合成 TiN 陶瓷具有生产周期短、成本低等优点。

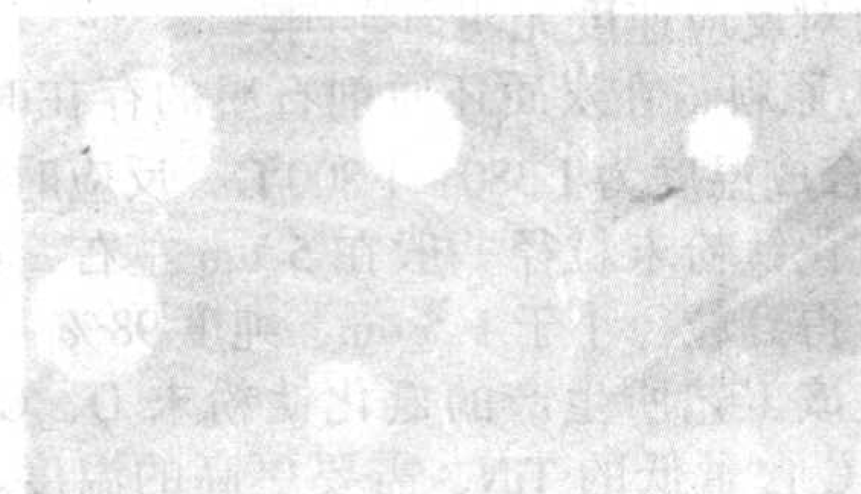


图 2.4-161 氮化钛陶瓷

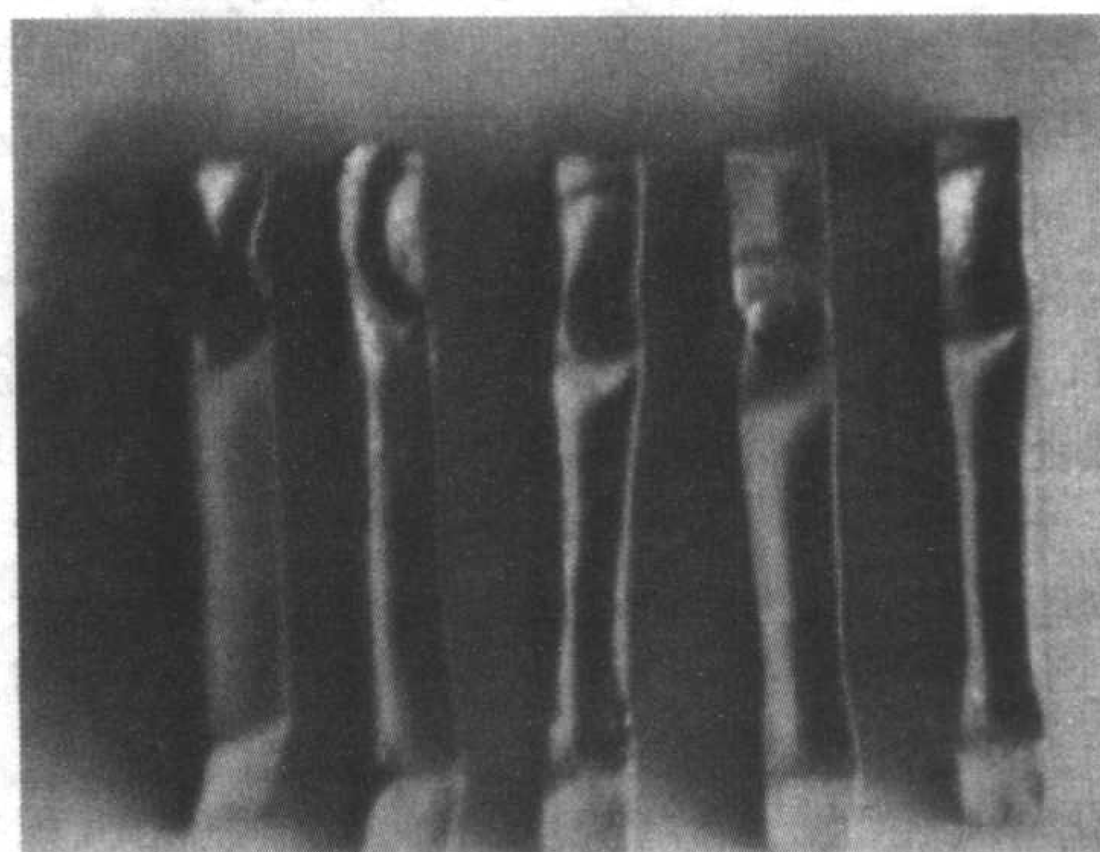


图 2.4-162 高压下燃烧合成氮化钛陶瓷
（升温速率 90 k·min⁻¹，从左到右氮气压力逐步升高）

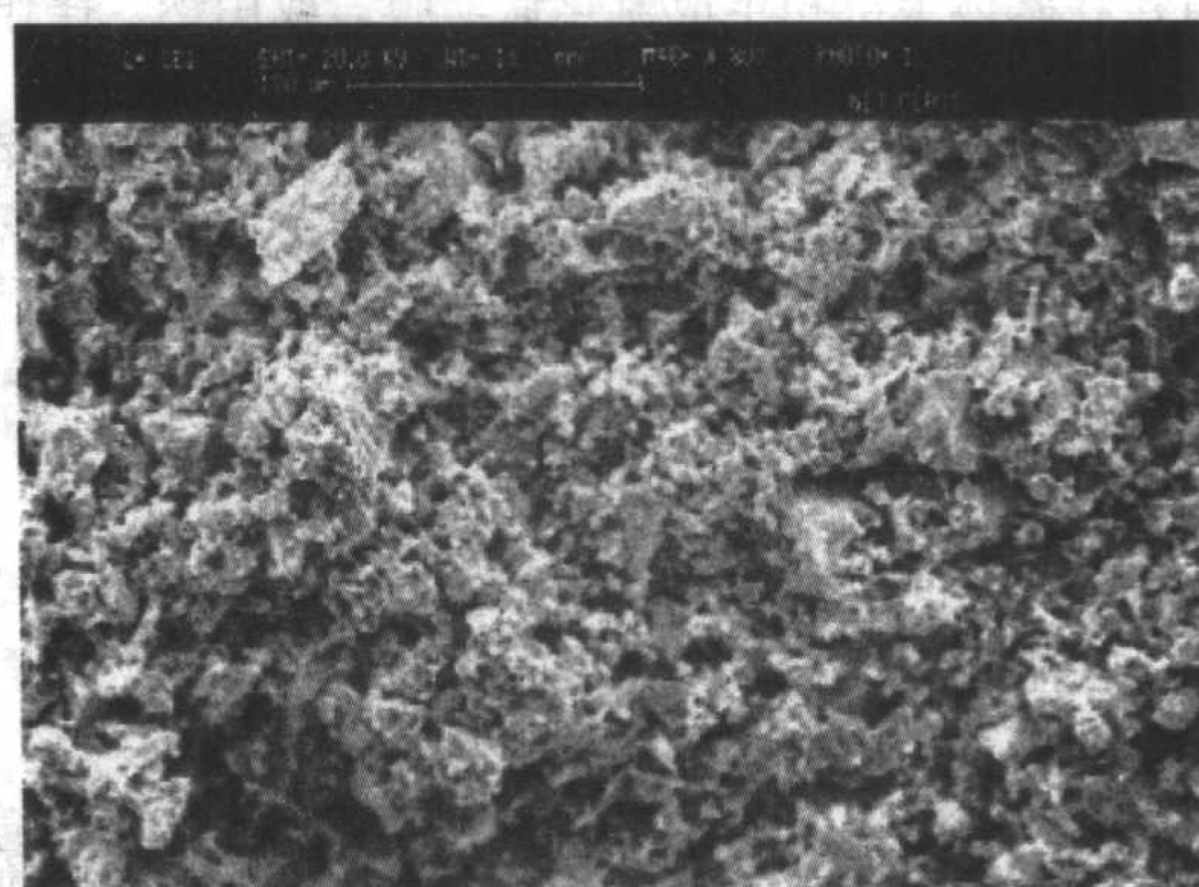


图 2.4-163 氮化钛陶瓷材料断面形貌（升温速率 30 K/min）

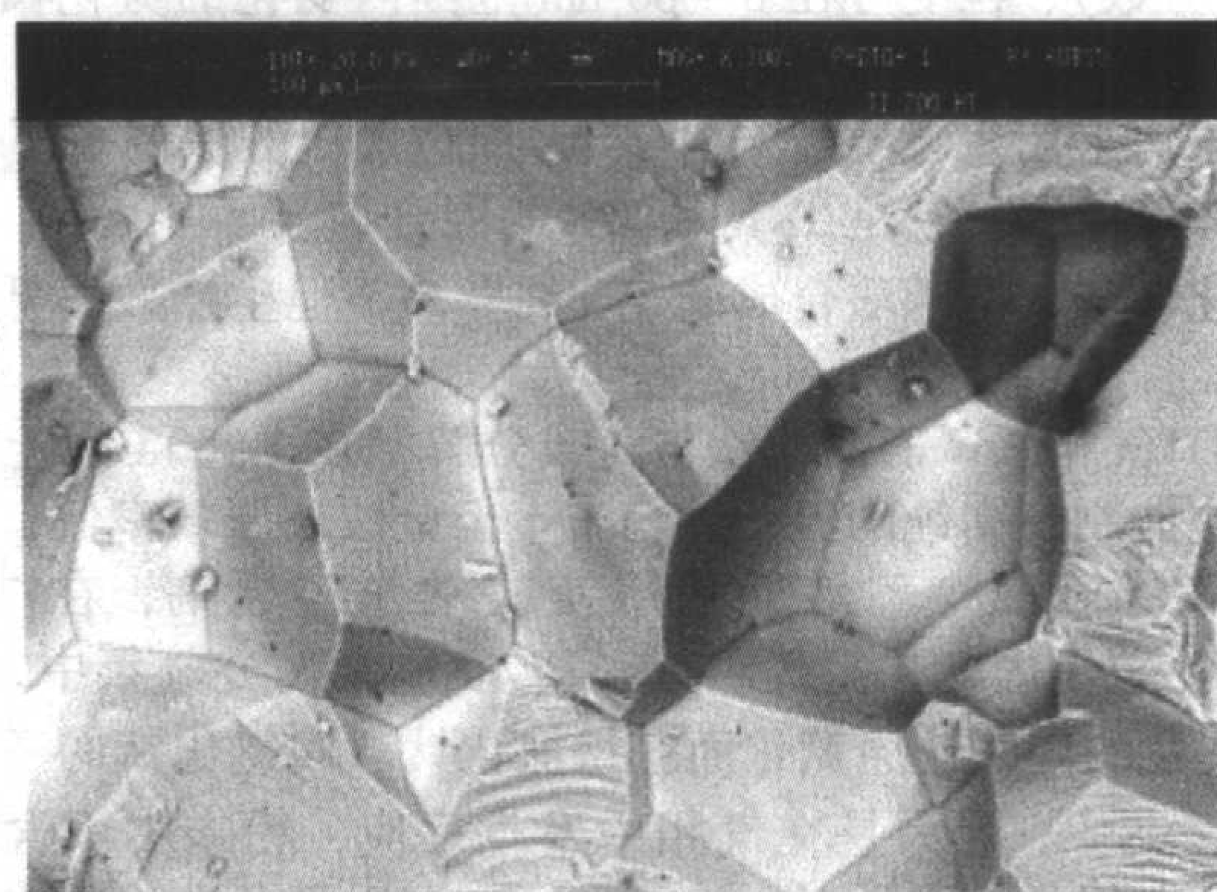


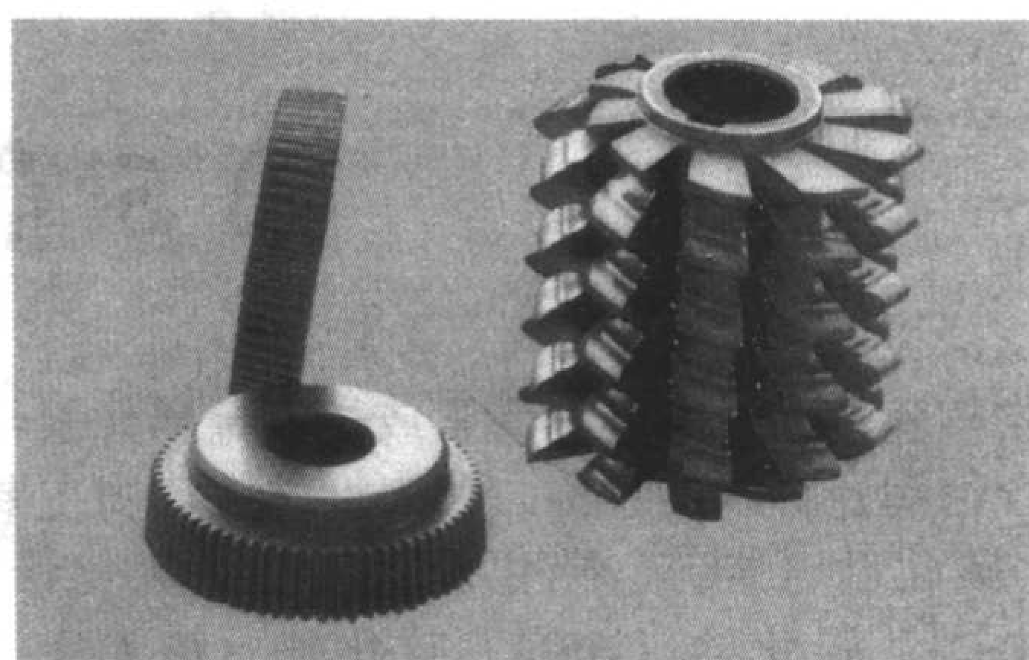
图 2.4-164 氮化钛陶瓷材料断面形貌（升温速率 90 K/min）

7.3 氮化钛应用

氮化钛陶瓷是一种新型的陶瓷材料，它不但硬度高、熔点高、化学稳定性好，而且具有金黄色金属光泽。因此，

TiN既是一种很好的耐熔、耐磨材料，又是一种受欢迎的代金装饰材料，具有广阔的应用前景。

1）机械行业　在机械切削刀具上，已广泛采用化学气相沉积TiN涂层，能大幅度提高耐磨性，从而延长了切削刀具的使用寿命（图2.4-165所示）。


图2.4-165　氮化钛耐磨涂层刀具

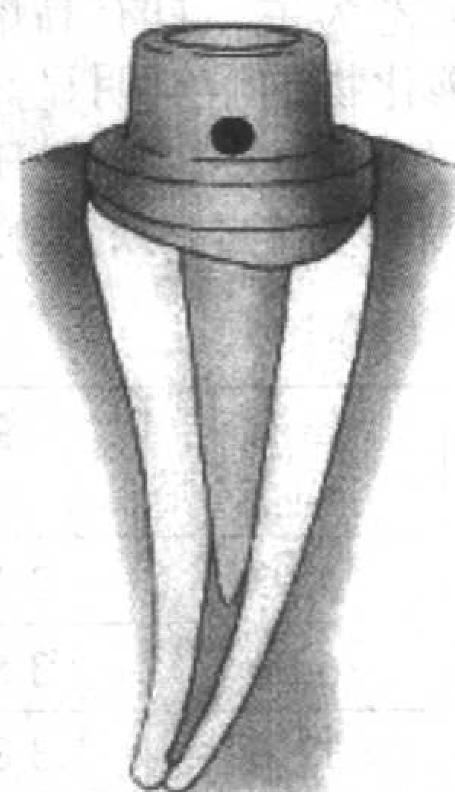
2）冶金化工行业　目前氮化钛粉末的应用大多以添加剂的形式使用，氮化钛细粉按5%～10%的比例添加到金属陶瓷中，可使基体的强度、韧度、硬度大幅度提高。Al_2O_3-TiN基陶瓷兼有陶瓷、氮化钛基硬质合金的特性，强度较高，耐崩性能较好，已推广使用。氮化钛加入到碳化钨中，可使两者性能得到最佳的组合，所生产的产品既耐磨又具有韧度。高速钢弥散添加氮化钛粉末，既具有耐磨性，又具有韧度，其硬度为HRC67、挠曲强度为35 MPa、抗拉强度为21 MPa，并且在600℃的高温下硬度也达到了HRC59。

氮化钛、碳化钛和碳氮化钛的硬度、熔点和耐磨性与碳化钨类似，这些化合物可用作切削刀具。氮化钛可用作陶瓷基涂层及制造熔融金属的坩埚。氮化钛粉末也可用作磨料，用于精密仪器的抛光。

3）装饰行业　氮化钛涂层俗称钛金，广泛用于表壳、表链、家具及其他一些工艺品，具有很好的仿金效果、装饰价值，并且具有防腐、延长工艺品寿命的功能。镀有氮化钛膜的玻璃还是一种新型的“热镜材料”，当薄膜的厚度大于90 nm时，红外线的反射率大于75%，提高了玻璃的保温性能。

4）电子电器行业　TiN具有较高的导电性，可用作熔盐电解的电极以及电触头等材料。TiN还有较高的超导临界温度，是一种优良的超导材料。

5）生物材料　TiN具有较高的生物相容性，在医用领域有广泛的应用前景，主要应用于切削及旋转器械、种植体和义齿等表面镀膜、人工关节的无机涂层，用于覆盖义齿用太极扣上的TiN涂层的形貌如图2.4-166所示。


图2.4-166　覆盖义齿用太极扣氮化钛涂层

6）航天材料　航天飞机或宇宙飞船是在钛合金主体上用粘接剂粘接数厘米厚的瓷板以便绝热，但在进入大气层时，表面温度高达2 000℃，这时瓷板往往破裂或剥离。采用钛在激光加热下熔融并与氮结合生成耐热性强的几层梯度的TiN，使主体和绝热材料难以剥离，这样就能防止出现破裂和剥离现象的发生。

编：汪国健（中国科学院上海硅酸盐研究所）
黄振坤（中国科学院上海硅酸盐研究所）
王佩玲（中国科学院上海硅酸盐研究所）
黄校先（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第 5 章　碳化物陶瓷

碳化物陶瓷是指由非金属元素或过渡金属元素与碳反应形成的化合物陶瓷材料的总称。代表性的碳化物主要有碳化硅（SiC）、碳化钛（TiC）、碳化硼（B_4C）、碳化锆（ZrC）、碳化钽（TaC）、碳化铪（HfC）、碳化铬（Cr_3C_2）、碳化钨（WC 金属键）等。这些碳化物的天然产物极少，现在工业用的产品都是人工合成的。

碳化物陶瓷以共价键为主，具有高熔点、高硬度、良好的导热和导电性能。碳化物的熔点明显高于其化合物中组成元素的熔点，很多超过 3 000℃。其中 HfC 和 TaC 的熔点最高，分别达到 3 890℃和 3 877℃。所有的碳化物在高温下都会氧化，但很多碳化物的抗氧化能力都比高熔点的金属强，其中 SiC 在 1 650℃时仍有足够好的抗氧化能力。

由于碳化物陶瓷具有优异的高温性能，因而可以作为工具材料和高温结构材料。其中应用较多的是 SiC、B_4C、TiC 等。例如碳化硅可用作发动机的涡轮增压器转子、燃气轮机叶片、轴承、密封环、热交换器等，B_4C 可制作喷沙嘴、轴承、防弹装甲等。WC 也是应用非常广泛的碳化物材料，由于需要与 Ni、Co 等金属复合才能实现致密化，而且表现出许多硬质合金的特点，一般把它纳入硬质合金中，本章不做专门介绍。表 2.5-1 列出了典型碳化物陶瓷的基本物理特性。

表 2.5-1　典型碳化物陶瓷的基本物理特性

化合物	晶系	密度 /$g·cm^{-3}$	熔点 /℃	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	热导率 /W·(cm·K)$^{-1}$	电阻率 /Ω·cm	弹性模量 /GPa	纤维硬度 /GPa
TiC	立方	4.93	3 147	7.74	0.171	1.05×10^{-4}	460	30.0
ZrC	立方	6.90	3 530	6.74	0.205	70×10^{-6}	355	29.3
HfC	立方	12.6	3 890	5.60	0.062 7	—	359	29.1
VC	立方	5.36	2 816	4.2	0.247	1.56×10^{-4}	430	20.9
NbC	立方	7.85	3 480	6.5	0.142	7.4×10^{-4}	345	24.7
TaC	立方	14.3	3 877	8.3	0.222	30×10^{-4}	291	18.0
Cr_3C_2	斜方	6.68	1 890	11.7	0.192	—	388	13.5
WC	六方	15.55	2 720	3.84	0.318	1.2×10^{-4}	710	24.6
B_4C	六方	2.51	2 450	4.5	0.083 6 ~ 0.293	0.3×10^{-4}	380	28.0
α-SiC	六方	3.21	2 600（分解）	4.7			400 ~ 440	—
β-SiC	立方	3.21	2 100（相变）	4.35	0.418		—	25.5

1　碳化硅陶瓷

碳化硅在自然界中极少发现，到目前为止只发现与金刚石或火山岩伴生的天然碳化硅。人工合成碳化硅由瑞典化学家 Berzelius 于 1810 年完成，并在 1824 年提出 Si—C 键可以存在。但直到 1892 年，Acheson 才在其专利中提出完备的人工制备碳化硅的方法。作为碳化物的代表，SiC 具有原子直径小、键长短、共价性强等特性，从而具有优良的力学、化学、热学、电学性能，同时具有耐辐照、抗放射性（> 105 W/cm^2）、吸波等特性，是重要的核反应堆耐中子辐照材料以及吸波隐身材料，因而受到人们的广泛关注。在陶瓷材料中，SiC 具有最为优良的化学稳定性和高温相稳定性，是唯一可以耐 HF 腐蚀的陶瓷材料。同时，SiC 的电性能从绝缘、半导体到导体可通过掺杂来调节，因此，SiC 陶瓷可以作为苛刻运行环境条件下的电子元器件。

1.1　碳化硅的结晶形态和晶体结构

碳化硅是共价键性非常强的化合物，其晶体结构的基本结构单元是 SiC_4 和 CSi_4 配位四面体，通过定向的强四面体 sp 键结合在一起，并有一定程度的极化。Si 的电负性为 1.8，C 的电负性为 2.6，由此可以确定 Si—C 键的离子键性仅占 12%左右。图 2.5-1 所示为 CSi_4 四面体的结构示意图。在 SiC 晶体结构中，每一个 Si 原子或 C 原子都处于该四面体结构的中心，不同的四面体排列方式会形成不同的结构变体。碳化硅有 200 多种变体，但从四面体的层叠方式看，SiC 晶体结构有同质多型的特点，在化学计量相同的情况下具有不同的晶体结构，主要有立方闪锌矿结构、六方纤锌矿结构和菱形结构。六方纤锌矿（2H）结构中，四面体以 AB-AB…的顺序排列；立方闪锌矿（3C）结构中，四面体以 AB-CABC…的顺序排列，其结构俯视图和侧视图如图 2.5-2 所示。

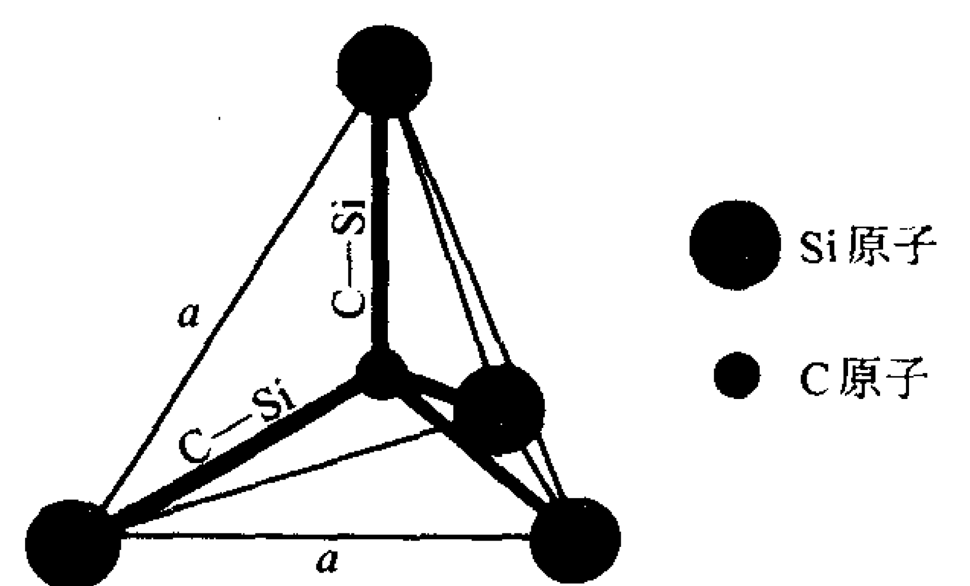


图 2.5-1　CSi_4 配位四面体结构图

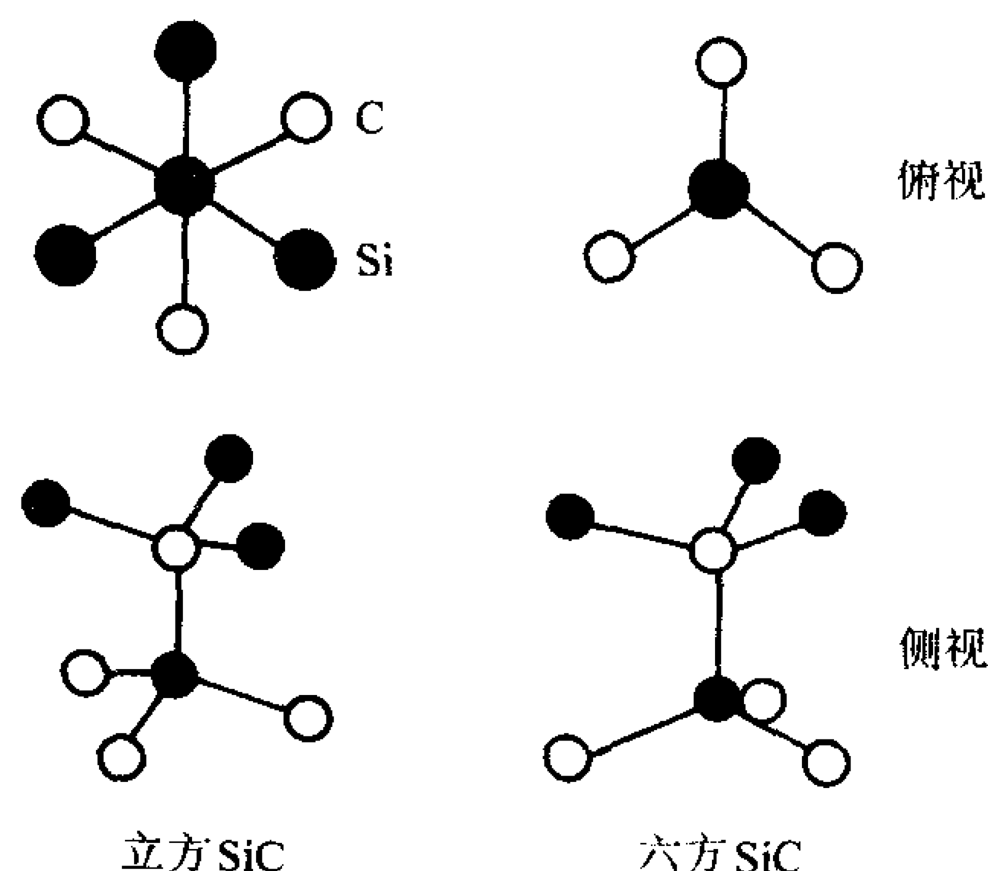


图 2.5-2　立方和六方 SiC 晶体结构中 Si、C 原子的排列情况

碳化硅陶瓷主要有 α-SiC 和 β-SiC 两种晶型，α-SiC 是纤锌矿结构和菱形结构多型体的统称，闪锌矿结构 SiC 则称为 β-SiC。α-SiC 多型体最主要的有 4H、6H、15R 等，H 代表六方晶系，R 代表菱方晶系。α-SiC 是碳化硅的高温稳定相，在 2 000℃以上稳定。β-SiC（3C）属面心立方结构，是低温型稳定相，在 1 600℃左右即可发生 β-SiC 向 α-SiC 的相变。对碳化硅多型体的量子计算指出，低温下，β-SiC 是一种亚稳定相，稳定相应该是 2H（α）-SiC。之所以 β-SiC（3C）在低温下稳定存在，主要是杂质的作用。在碳化硅原料制备过程中，3C 结构首先择优形成，甚至有实验观察到在 1 400～1 600℃ 温度范围内由 2H-SiC 向 3C-SiC 的相变。因此，一般市售的低温制备的碳化硅原料都是以 β-SiC（绿碳化硅）为主。

图 2.5-3 所示为 α-SiC 和 β-SiC 的基本结构示意图。图 2.5-4 所示为不同温度下 SiC 多型体存在的示意图。在非平衡状态下，理论上 β-SiC 可以在 SiC 固相存在的温度区域内一直存在，实际上，到 1 950℃以上，β-SiC 就会发生很明显的向 α-SiC 的相变，在高温下主要以 α 相多型体存在。但如上面提到的，由于 SiC 中存在各种杂质，往往也会观察到某些非常有趣的相变情况，这里不再一一详述。

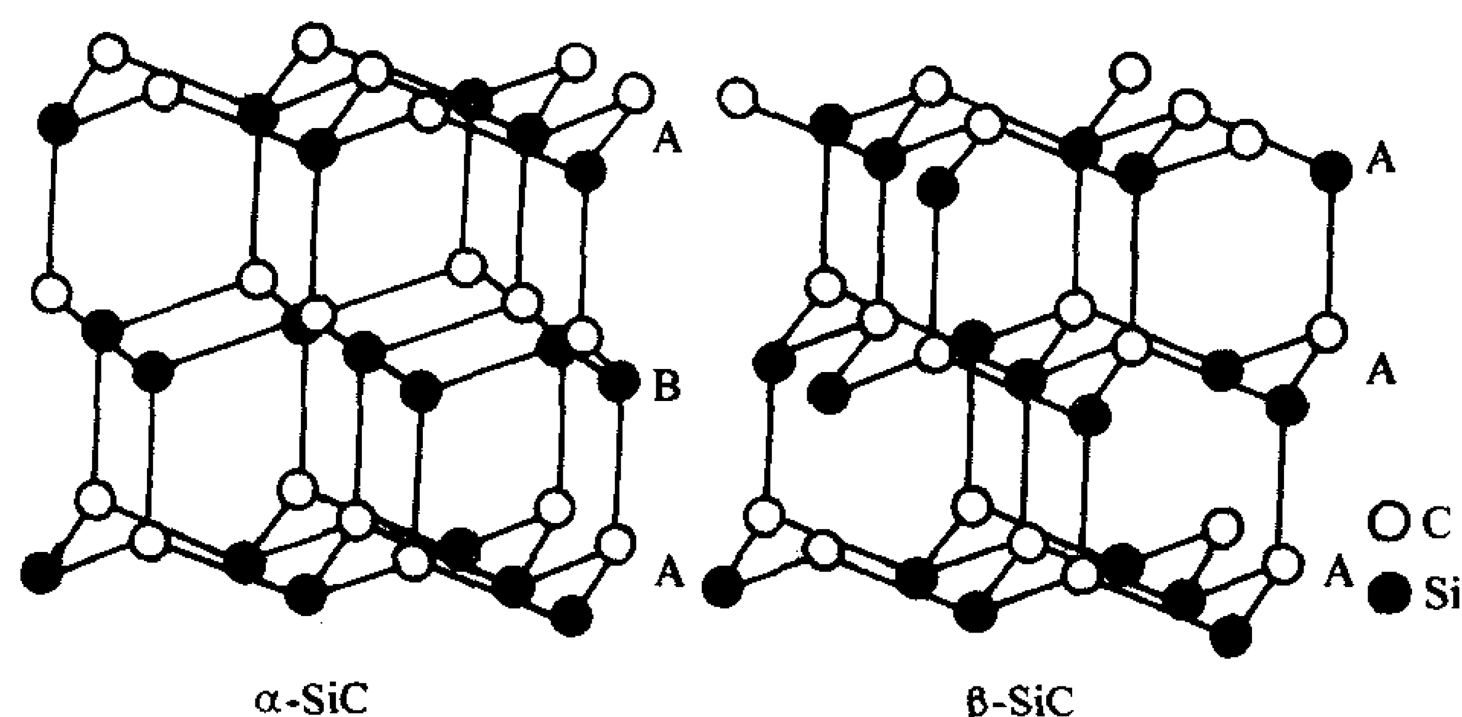


图 2.5-3　α-SiC、β-SiC 的结构示意图

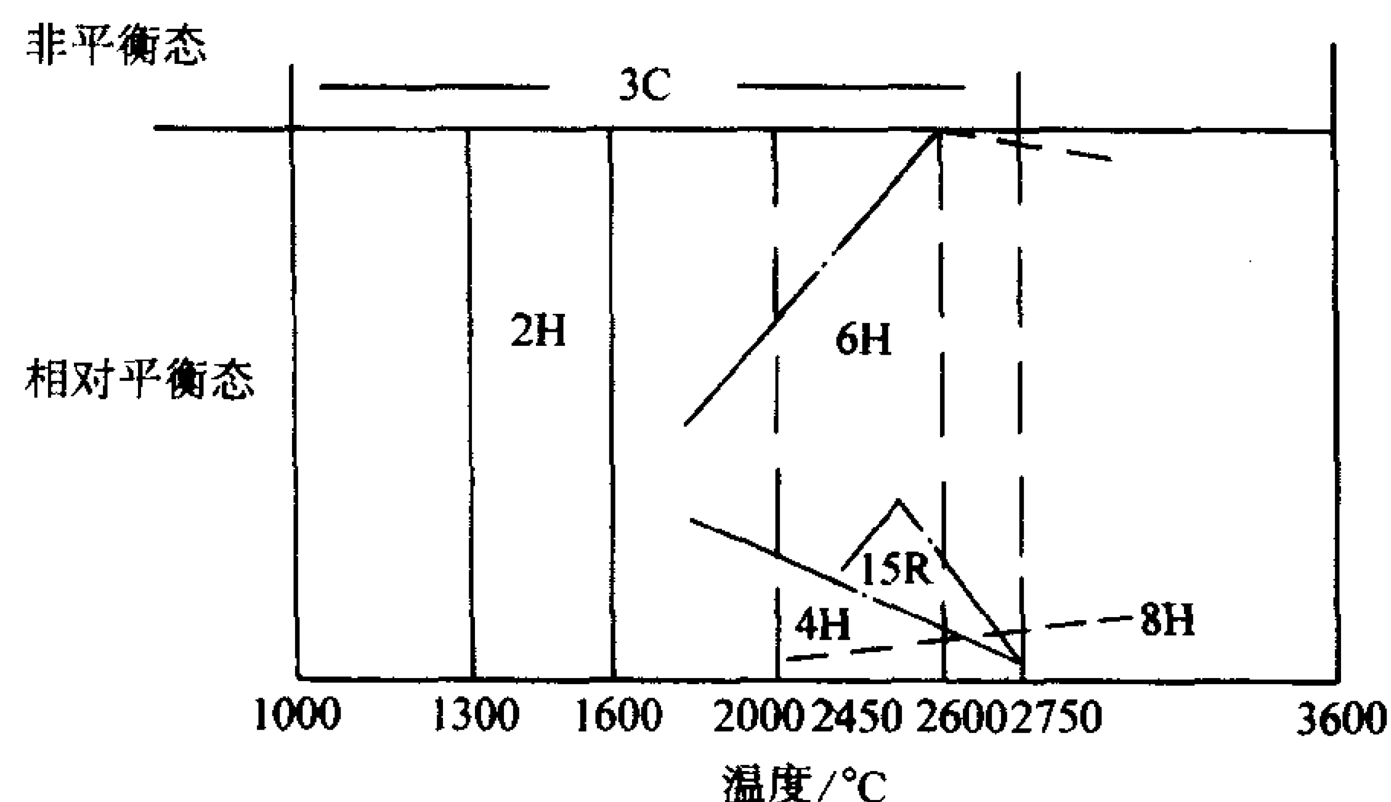


图 2.5-4　不同温度下 SiC 多型体的存在形式

尽管碳化硅有 200 多种变体，但其物理性能的差别却相对较小。表 2.5-2 列出了几种主要碳化硅多型体的晶格常数和密度，可见 SiC 的密度在 3.215 g/cm^3 左右。

表 2.5-2　主要碳化硅多型体的晶格常数和密度

晶型	堆垛次序	晶格常数/10^{-1} nm			密度
		a	b	c	/$g \cdot cm^{-3}$
3C	ABC···	4.359	4.359	4.359	3.215
2H	ABAB···	3.081	3.081	5.031	3.219
4H	ABAC···	3.081	3.081	10.061	3.215
6H	ABCACB···	3.081	3.081	15.092	3.215
15R	ABCBACABACBCACB···	3.073	3.073	37.700	—
21R	—	3.073	3.073	52.780	—
33R	—	3.073	3.073	82.940	3.240

SiC 是 Si-C 二元体系中唯一的中间固体化合物，Si-C 二元系统的相图如图 2.5-5 所示，不存在其他 Si-C 中间固体化合物。SiC 没有熔点，在 2 300℃左右开始分解，形成气态 Si 和固态石墨（C）。此外，还有中间产物 Si_2C（g）和 SiC_2（g）。Si（g）、Si_2C（g）、SiC_2（g）在不同温度下的分压变化如图 2.5-6 所示。在 2 700℃以上，SiC 开始气化。

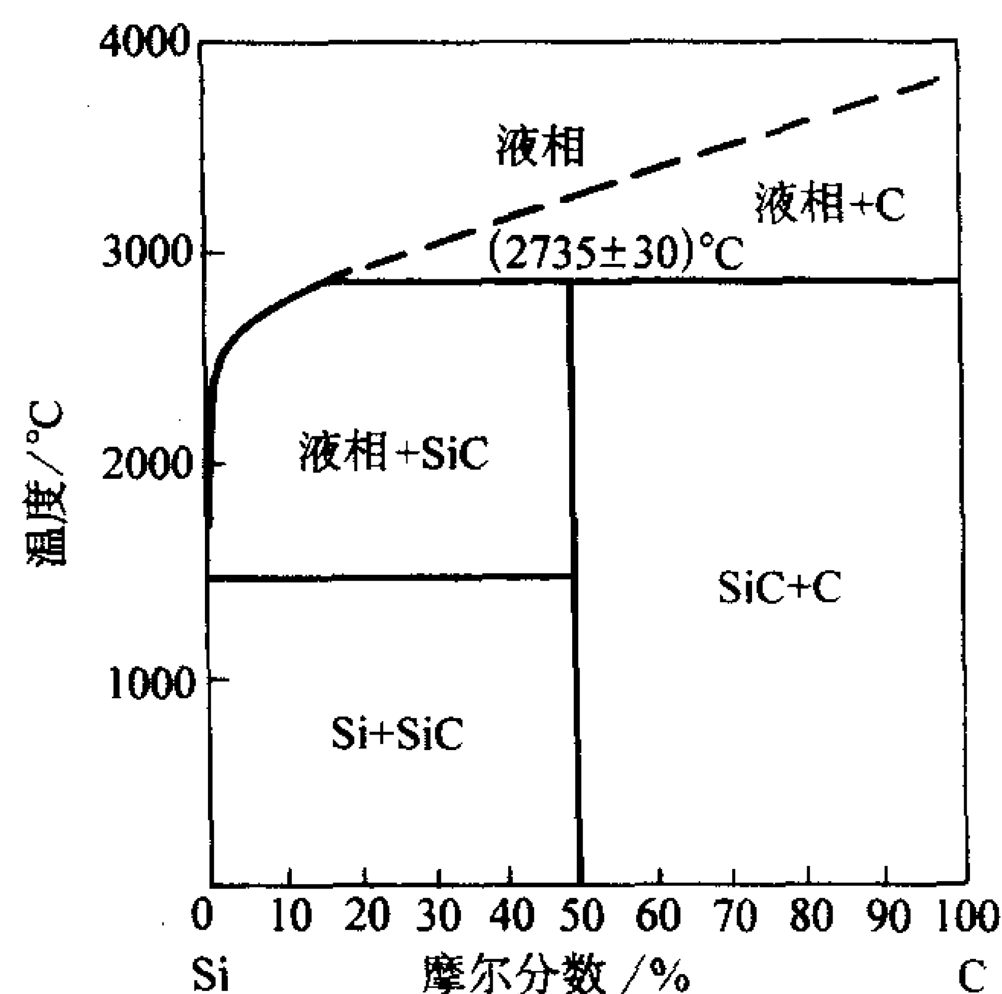


图 2.5-5　Si-C 二元系统相图

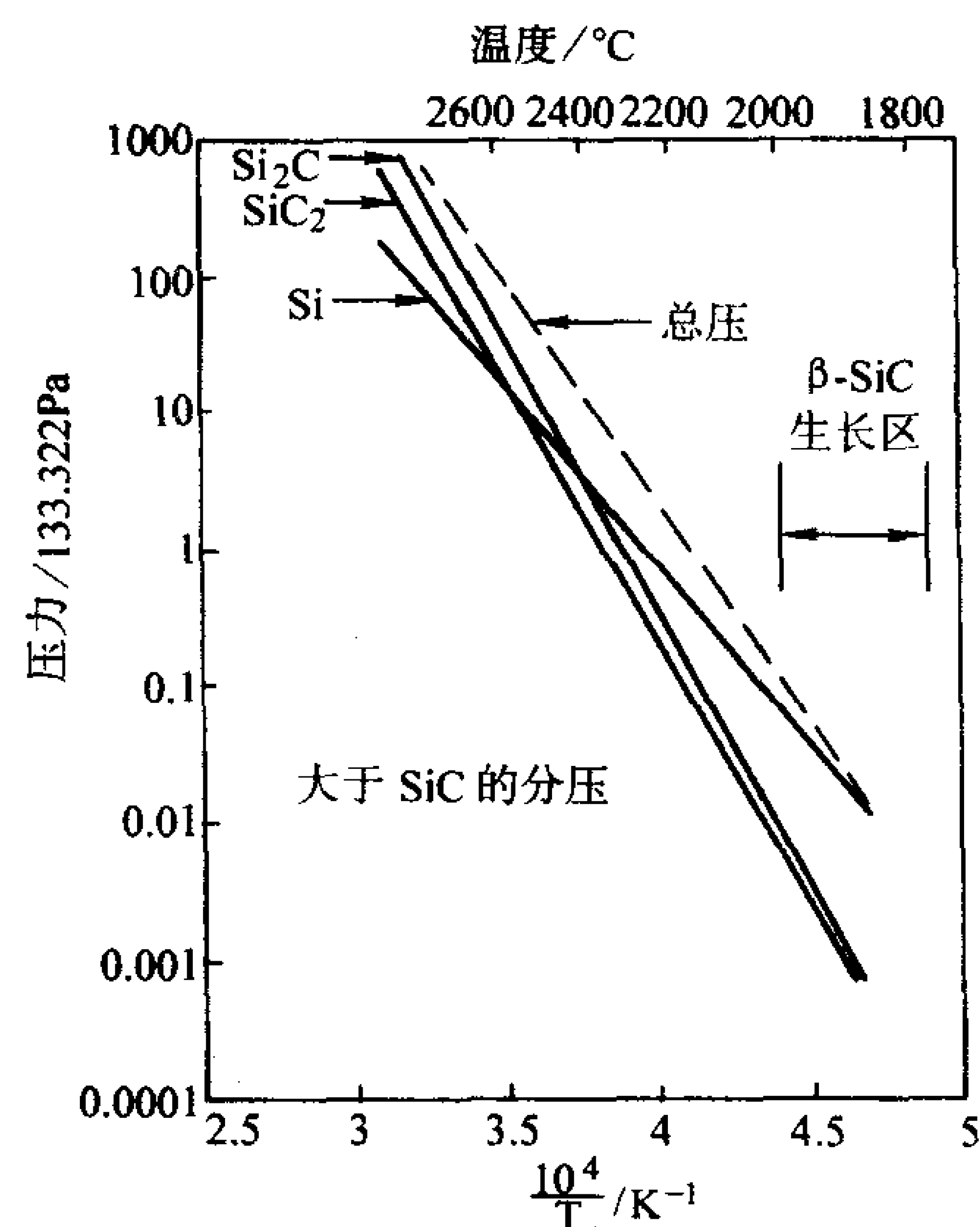


图 2.5-6　SiC 在高温分解时，气相产物 SiC_2（g）、Si（g）、Si_2C（g）的分压随温度的变化

1.2　碳化硅基本特性

碳化硅陶瓷具有高熔点、高硬度、化学稳定性好、耐磨、强度高等优点（表 2.5-3～表 2.5-5），是重要的热结构候选材料。高致密碳化硅（SiC）是一种超硬和耐磨材料，并且具有优异的耐腐蚀、抗热震、抗氧化和高热导率、高温高强度性能，是密封件、热交换器件、喷嘴等一系列结构和耐磨部件的重要候选材料。由于起始原料、制备工艺、材料组成（烧结助剂选择）、显微结构等的差异，碳化硅陶瓷材料的性能有较大的差别。但总体而言，有以下几个特点：

1）热压烧结和热等静压烧结能获得致密化程度最高的材料；

2）反应烧结碳化硅力学性能适中，致密度较好，但化学稳定性和高温力学性能较差；

3）液相烧结碳化硅，常温或低温性能好，强度、韧度都比较高；

4）固相烧结碳化硅，形成干净晶界，化学稳定性好，

高温力学性能优秀；

5）原位增韧形成长柱状晶粒，断裂能高，材料断裂韧度好；

6）通过组成和晶界设计等，可以调节碳化硅陶瓷的电性能。

表 2.5-3 碳化硅陶瓷的物理特性

相对分子质量	40.07
颜色	纯度＜99.0%，黑色；纯度＜99.5%，深绿色；纯度＞99.7%，浅绿色
密度/g·cm⁻³	3.21
分解温度/℃	2 300
熔点/℃	2 700（气化）
热导率/W·（m·K）$^{-1}$	350（单晶） 140～150（固相无压烧结 SiC）
质量热容/J·(kg·K)$^{-1}$	640 693（固相无压烧结 SiC）
室温热扩散系数/mm^2·s^{-1}	65.15（固相无压烧结 SiC）
线胀系数/10^{-6} K^{-1}	2.2×10^{-6}（室温） 4.0×10^{-6}（1 000℃）
介电常数	17～18（10 GHz，固相无压烧结 SiC） 70～95（12～8.0 GHz，液相无压烧结 SiC）
弹性模量/GPa	400～470
泊松比	0.21（CVD SiC） 0.17（常压固相烧结 SiC）
抗氧化性能	800℃以上，有轻微缓慢的氧化

注：表中"固相无压烧结 SiC"、"液相无压烧结 SiC"性能数据为中国科学院上海硅酸盐研究所实测数据，尚未发表，其他为综合文献参考数据。

表 2.5-4 碳化硅陶瓷的力学性能

项目		制备工艺			
		化学气相沉积	反应烧结	无压烧结	热压烧结
理论密度/g·cm^{-3}		3.20		3.2	3.15～3.20
烧结体相对密度/%		＞99.99	2.9～3.1	＞95	＞98.0
室温抗弯强度/MPa		375	150～450	400～600（固相烧结） 750～900（液相烧结）	600～1 000
断裂韧度/MPa·m$^{1/2}$		3.1～3.5	2.5～4.5	3.5～4.5（固相烧结） 8.0～10.0（液相烧结）	4.1～5.2
韦伯模数		12	12	15	12～18
弹性模量/GPa		440	300～393	410～430	420～450
泊松比		0.17（0.14～0.21）			
硬度	HV/GPa	25.50～28.50		26	25～27
	HRA	93～95	90～93	92～95	
摩擦因数		1 150～1 200		1 150～1 250	1 100～1 200
线胀系数(室温～1 000℃)/10^{-6} K^{-1}		2.2（室温） 4.0（1 000℃）	4.5～5.0	4.2～4.5	4.5
热导率/W·(m·K)$^{-1}$		200～300	70～125	100～150	110～180
热震因子		157	—	180	164
电阻率/Ω·cm		10^1	—	10^6	10^6

表 2.5-5 碳化硅陶瓷及 WC、氧化铝陶瓷在各种酸碱介质中的抗腐蚀特性①

介质成分②（质量分数）/%	腐蚀温度/℃	失重/mg·（cm^2·a）$^{-1}$			
		无压烧结 SiC	反应烧结 SiC（含 12% Si）	WC（含 6% Co）	Al_2O_3（相对密度 99%）
98% H_2SO_4	100	1.8	55.0	＞1 000	65.0
50% NaOH	100	2.5	＞1 000	5.0	75.0
53% HF	25	＜0.2	7.9	8.0	20.0
85% H_3PO_4	100	＜0.2	8.8	55.0	＞1 000
70% HNO_3	100	＜0.2	0.5	＞1 000	7.0
45% KOH	100	＜0.2	＞1 000	3.0	60.0
25% HCl	70	＜0.2	0.9	85.0	72.0
10% HF＋57% HNO_3	25	＜0.2	＞1 000	＞1 000	16.0

① 失重［mg/（cm^2·a）］说明：＞1 000，几天内损坏；100～999，寿命1个月；50～99，寿命1年；10～49，长期使用，特殊工况慎用；0.3～9.9，长期使用；＜0.2，长期使用，制品表面无腐蚀。

② 测试时间：125～300 h，样品浸没，连续搅拌。

1.3 碳化硅陶瓷的制备工艺

1.3.1 碳化硅原料的制备

碳化硅的制备方法包括二氧化硅碳还原法、碳-硅直接合成法、聚合物高温热解法以及化学气相沉积法等。二氧化硅碳还原法和碳-硅直接合成法分别由 Acheson 于 1892 年和 Schutzon Bergen 于 1893 年发明，所以也称为 Acheson 法和 Caborundum 法，是工业生产碳化硅的常用方法，其中 Acheson 法是最主要的碳化硅原料工业制备方法。

Acheson 法的原料为熔融石英砂或经破碎的石英岩（SiO_2）、石墨、焦炭或无灰无烟煤、氯化钠（1%~2%）或木屑（0.5%~1%）作为添加剂，在 2 000~2 400℃通过碳热还原反应生成碳化硅，其反应过程为



$$SiO_2(l,s)+3C(s)\rightarrow SiC(s)+2CO(g) \qquad (2.5\text{-}1)$$

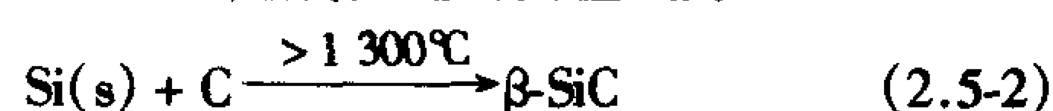
石英还原生成碳化硅的反应发生在 1 500~1 750℃之间，但反应温度往往提高到 2 200~2 400℃，以通过气相反应形成碳化硅粗晶块，提高制备效率并便于分离。

Acheson 法制备得到的碳化硅虽然纯度较高，但颗粒很大，而且仍然含有金属杂质、残余石墨和氧化层等，需要经过粉碎、洗涤、脱碳、去除金属杂质、分级等处理后，方可作为磨料或耐火材料制品的原料。金属杂质采用盐酸处理去除，石墨在 400℃时氧化去除。

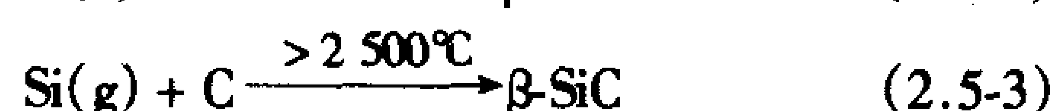
作为制备碳化硅陶瓷的原料，碳化硅颗粒还需采用机械方法进一步破碎磨细以得到亚微米级的原料粉体。最常用的方法是采用钢球在酒精等介质条件下球磨磨细，随后用盐酸酸洗以去除球磨过程中引入的 Fe 等金属杂质，最后用 HF 洗涤去除颗粒表面的氧化层。用这种方法可以制备得到 $d_{50}\leqslant 0.7\ \mu m$、氧含量$\leqslant 1.2\%$（质量分数）的高纯碳化硅粉体。也可以采用高纯粗颗粒碳化硅为原料，通过连续砂磨制备高纯超细碳化硅粉体。采用该方法制备的碳化硅粉体 $d_{50}\leqslant 0.6\ \mu m$、氧含量$\leqslant 1.5\%$（质量分数），由于是采用高纯碳化硅球和酒精作为砂磨介质，砂磨过程中不会引入其他杂质，也基本没有氧化，因此不需化学处理，既可以降低成本，也不会对环境带来不良影响。

采用与 Acheson 方法相同的原料体系，在 1 500~1 800℃的温度下可以制备 β-SiC 原料，通用电气公司于 1960 年申请了专利。该方法制备的碳化硅粉体非常细，不需进一步粉碎，但需要通过化学方法进行脱硅、脱碳处理以去除残留的 SiO_2 和 C。

Caborundum 法采用高纯硅粉与碳粉直接反应制备 β-SiC 原料，反应在 1 300℃以上完成，主要反应式为



$$Si(s)+C\xrightarrow{>1\,300℃}\beta\text{-}SiC \qquad (2.5\text{-}2)$$

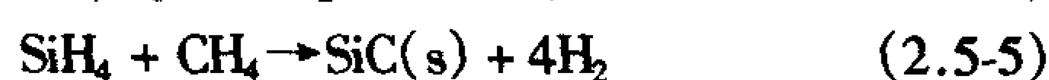


$$Si(g)+C\xrightarrow{>2\,500℃}\beta\text{-}SiC \qquad (2.5\text{-}3)$$

除上述比较成熟的工业化制备方法以外，也可以采用化学气相法和聚合物高温热解法来制备超细、高纯碳化硅粉体。根据热源的不同，化学气相反应法又可分为化学气相沉积法（CVD）、激光诱导化学气相沉积法（LICVD）、等离子化学气相沉积法（PCVD）等，制备碳化硅主要有如下反应体系：



$$7SiCl_4+C_7H_8+10H_2\rightarrow 7SiC(s)+28HCl \qquad (2.5\text{-}4)$$



$$SiH_4+CH_4\rightarrow SiC(s)+4H_2 \qquad (2.5\text{-}5)$$



$$CH_3SiCl_3\rightarrow SiC(s)+3HCl \qquad (2.5\text{-}6)$$

也可以用聚碳硅烷、聚硅烷、聚硅氧烷等经高温热解制备碳化硅，由聚碳硅烷制备碳化硅的反应为



$$-(CH_3SiHCH_2)_n\longrightarrow SiC(s)+CH_4+H_2 \qquad (2.5\text{-}7)$$

近年来，还有采用制备氧化物陶瓷粉体的溶胶-凝胶（sol-gel）法来制备碳化硅等非氧化物陶瓷粉体的报道。化学气相反应、聚合物热解等方法制备得到的碳化硅粉体基本都是β-SiC，粉体粒径为亚微米或纳米级，粉体粒径分布范围窄。但由于工艺条件的限制，大多难以形成工业规模。

1.3.2 碳化硅陶瓷的烧结

碳化硅是强共价键性的材料，烧结过程中扩散速率非常低。在 2 100℃高温下，C 和 Si 的自扩散系数分别为 $1.5\times10^{-10}\ cm^2/s$ 和 $2.5\times10^{-13}\ cm^2/s$。同时，在碳化硅烧结过程中，由于强的单向键合以及蒸发-凝聚气相迁移机理，SiC 相邻颗粒之间只能形成颈部，不能发生收缩。因此，没有加入专门添加剂的纯碳化硅不能烧结致密，必须借助特殊的烧结工艺或专门添加剂或与第二相结合才能实现碳化硅的致密化。按烧结条件的不同，碳化硅的烧结工艺可分为无压烧结、热压烧结、反应烧结和热等静压烧结等。

1）反应烧结 SiC 陶瓷　反应烧结碳化硅的基本过程如下。将 α-SiC 粉末和 C（炭）按一定比例混合后制成坯体，在 1 450~1 750℃下将 Si 熔化或产生高温 Si 蒸气，液态或气态 Si 通过毛细管作用渗入多孔坯体，与坯体中的 C 反应生成 SiC，并与坯体中原有的 SiC 颗粒结合在一起形成高致密的 SiC 制品。由于在制备过程中，反应生成的碳化硅与原有碳化硅结合在一起获得致密产品，故此种工艺制备的碳化硅又称为反应结合或自结合碳化硅。Si 源可以采用高纯 Si 直接加热成液态 Si 或产生 Si 蒸气，也可以通过 SiO_2 还原或（聚）硅烷等高温热解获得。

反应烧结碳化硅中不可避免地含有较多的游离硅，游离硅的含量取决于渗硅方式及其他工艺参数。液相法渗硅要求坯体气孔率相对较高，往往会残余 10%~20%的游离硅。气相法渗硅可以将坯体中的气孔率和气孔尺寸控制在较小范围内，坯体的密度可以尽可能高，因此残余 Si 含量一般可以保证在 10%左右，最低时可以降低到 8%甚至更低。较低的游离硅含量有利于得到较好的高温力学性能以及较好的化学稳定性。

反应烧结碳化硅对原料要求相对较低，颗粒级配的碳化硅粒径在 1~20 μm 范围内，无需特殊处理，C 粉、黏结剂等都是市场成熟供应的原料。

反应烧结法制备温度低，工艺过程和设备要求相对简单，成本相对较低。在烧结过程中体积收缩一般在 3%以内，可以对制品尺寸进行比较精确的控制，实现“近净尺寸”烧结，适于制备形状相对复杂的制品。同时，反应烧结工艺可以将制品的加工余量控制在最小范围，使得加工成本大为降低。较低的原料成本、较低的烧结成本、较低的加工成本三者结合，使反应烧结碳化硅在价格上具有很强的竞争优势。但反应烧结碳化硅往往含有 8%~20%的游离 Si，使用温度不宜过高。Si 的熔点为 1 410℃，当使用温度高于 1 350℃，材料性能急剧下降；在 1 400℃以上时，则由于硅的熔化而完全丧失强度。因此，反应烧结碳化硅的最高使用温度一般限制在 1 350℃。同时，由于游离 Si 的存在，反应烧结碳化硅也不宜在强氧化或较强腐蚀条件下使用。

2）热压烧结 SiC 陶瓷　热压烧结有利于获得接近理论密度的陶瓷制品。同无压烧结工艺相类似，碳化硅的热压烧结仍然需要烧结助剂，这类烧结助剂包括 B_4C+C、B_4C、Al_2O_3、Al、AlN、BN、BeO 等。如用约 1 μm 粒径的 β-SiC 粉体为原料，加入 0.4%（质量分数）B 在 1 950℃、69 MPa 下保温 30 min，可获得密度大于 99.4%理论密度的碳化硅制品。常用的热压烧结压力一般在 20~40 MPa，烧结温度为 1 900~2 100℃，主要取决于烧结助剂的种类和加入量，起始原料特性如原料粒径、相组成等对烧结温度也有较大的影响。

在高温高压双重作用下，材料致密化过程驱动力提高，较无压烧结容易达到致密化。热压烧结碳化硅的密度一般高

于99%理论密度，烧结温度也较无压烧结低，而且材料的显微结构更加均匀，晶粒更小，材料的力学性能也比较高。

热压烧结碳化硅具有高强度、高致密的特点，但只能制备形状尺寸相对简单的制品，且设备成本较高，单次制备产率低。因此，制品价格较高，主要应用于对部件力学性能和可靠性等要求较高的苛刻工作环境。

3）无压烧结 SiC 陶瓷　无压烧结碳化硅简写为 PLSSiC 或 SSiC。其特点是无需外加压力使碳化硅实现致密化，因此对制品的形状没有限制，可以与各种成形方法相配合，是最为经济实用的制备纯碳化硅制品的方法。无压烧结实现碳化硅致密化的关键在于碳化硅原料颗粒应在亚微米级，同时选择适当的烧结助剂。

无压烧结有两种致密化途径：固相烧结和液相烧结。在固相烧结过程中，颗粒之间的原子或空位沿着晶粒间界或穿过晶格位错在颗粒内部完成体积扩散、实现致密化。碳化硅的强共价键性决定其无法通过体积扩散来达到致密化，适合的固相烧结助剂要求能提高颗粒表面能，降低晶界能，并通过改变颗粒表面组成和晶格结构等提高碳化硅的扩散速率，促进烧结过程中的体积扩散。在元素周期表中，Ⅰ-ⅥA 族轻元素，如 Be、B、Al、P、As 等都能熔入 SiC 的晶格中，其中 B 在 SiC 中的溶解度最大，与 SiC 在高温时能形成固溶体，从而降低 SiC 的晶界能 γ_{GB}。同时，碳化硅原料颗粒表面往往存在一层 SiO_2 膜，加入 C 能在烧结过程中将其还原除去，从而提高表面能 γ_{SV}。γ_{GB}降低，γ_{SV}增加，提高了烧结驱动力，促进 SiC 在常压条件下的致密化。在选择 SiC 烧结助剂时，通常选择 B 和 C 一起加入，其优点是 B 偏析在晶界上使晶界能下降的同时，SiC 颗粒表面氧化层（SiO_2）与 C 反应形成 SiO、CO 气体而增加 SiC 的表面能，从而使致密化驱动力大为提高。B 可以 B_4C、BN、BP 或 AlB_4 的形式加入。以 B_4C + C 为烧结助剂，采用亚微米级高纯碳化硅粉体为原料，在 2 000 ~ 2 200℃、真空或 Ar 气氛下烧结，可以获得 95%理论密度以上的碳化硅制品。

碳化硅的无压烧结由 Prochazaka 在 1973 年提出。采用亚微米级 SiC 粉体为原料，分别加入 0.5%（质量分数）B 和 1%（质量分数）C 作为烧结助剂，在 2 050 ~ 2 150℃温度范围和 Ar 气氛下烧结，得到了理论密度达 96%的 β-SiC。进一步的工作指出，以超细 β-SiC 粉末为原料，同时添加 0.3%（质量分数）B 和 0.2%（质量分数）C 作为烧结助剂，在 2 040℃、He 气流中烧结，可达 95% ~ 99%理论密度，并且除 C 以外没有发现第二相。而如果仅加入 C 作为烧结助剂，则基本没有收缩。由此得出结论，致密化发生是由于固态扩散，B 取代 SiC 晶格中的 C，有时也可以取代 Si，同时相应产生空穴。根据 Shaffer、Vodakohov 和 Mokhov 的报道，B 在 6H-α-SiC 中的固溶度局限于 0.2%（摩尔分数），故 B 在 SiC 中作为烧结助剂的添加量亦较低。最近（2002 年），Datta 采用平均粒径 37 nm、O 和 C_{free} 分别为 0.33%和 1%（质量分数）的 α-SiC 纳米粉体为原料，加入 0.5%（质量分数）B_4C + 1.0%（质量分数）C 作为烧结助剂，2 050℃、真空条件下保温 15 min 制备得到了密度达 99%理论密度的碳化硅，其晶粒尺寸为 3 ~ 5 μm。其试验进一步指出，致密化程度对烧结助剂含量十分敏感，在烧结助剂含量为 0% ~ 0.5%（质量分数）B_4C + 1.0%（质量分数）C 范围内，致密化程度几乎与助剂含量呈线性关系；而当烧结助剂含量高于 0.5%（质量分数）B_4C + 1.0%（质量分数）C 时，致密化程度又会有所降低。

碳化硅也可以通过用 Al + B + C 或 Al_2O_3 + Y_2O_3 等烧结体系作为液相烧结助剂，在 1 900 ~ 2 100℃下烧结，可以达到 97%理论密度以上。$Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 可以形成一系列具有不同化学计量比的化合物，其中最为理想的高温相化合物是 $Y_3Al_5O_{12}$（钇铝石榴石 Yttrium-Aluminum Garnet，YAG）。因此，在采用液相烧结法制备碳化硅陶瓷时，通常通过合理组成设计和工艺方法设计，使烧结体中残留的 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 助剂的摩尔比尽可能接近 3:5，从而使液相烧结助剂析晶成为 YAG 高温相。这样制备的 SiC 烧结体通常具有比较理想的室温和高温力学性能。制品的密度可达 99.8%以上，强度可达 900 MPa，断裂韧度可达 8.0 ~ 10.0 $MPa \cdot m^{1/2}$。

除 B 以外，Al 和 B 或 C 一起加入也是非常有效的烧结助剂。用亚微米级的 α-SiC 粉体，加入 2.0%（质量分数）左右 Al 在 2 050 ~ 2 250℃烧结，可获得达 97%理论密度的制品。和 B 一样，Al 有利于增强体积扩散，但其致密化机制是由于液相的形成，通过溶解－沉淀促进了晶粒的生长。

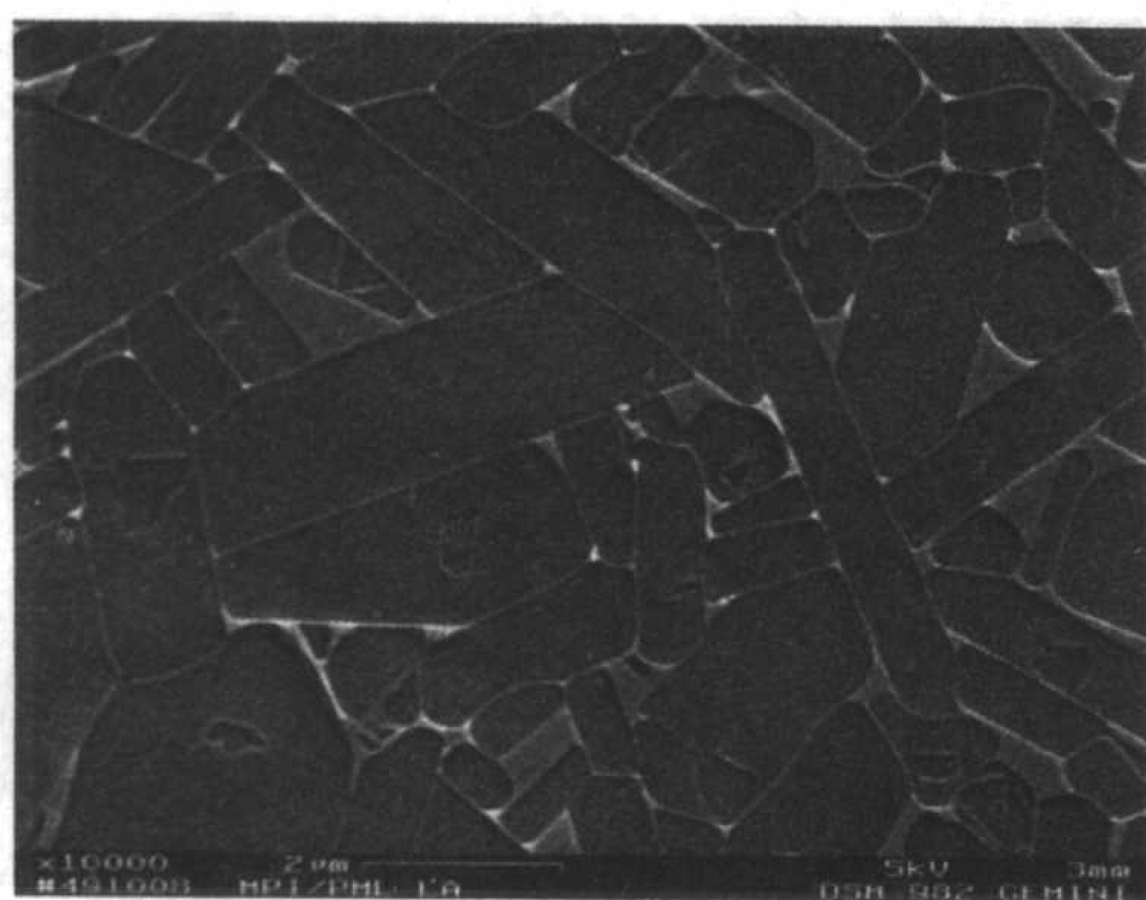
固相烧结 SiC，除可能有少量 C 残余外，不存在第二相或晶界相，晶界干净，高温性能非常好，可以使用到 1 600℃ 而性能基本不变。同时，由于不存在第二相，SiC 的化学稳定性能得以充分体现，能耐各种强酸、强碱的腐蚀。但固相烧结的 SiC 不能达到完全致密，而且高温烧结时易导致晶粒长大，故其强度和韧度都不是很高，强度一般在 400 ~ 500 MPa，断裂韧度为 3.5 ~ 4.5 $MPa \cdot m^{1/2}$。液相烧结 SiC 可以获得非常高的致密度和高强度、高韧度，但高温力学性能由于液相的存在而有所下降，最高使用温度在 1 200℃左右。

4）高温热等静压 SiC 陶瓷　热等静压烧结（HIP）技术最初是针对粉末冶金开发的一种致密化工艺，后来被应用于先进结构陶瓷的致密化并取得了非常好的致密化效果。1988 年，Dutta 以 B 和 C 为烧结助剂，仅在 1 900℃下，即通过 HIP 工艺获得了达 98%理论密度的碳化硅材料。随后，Dutta、Kofune、Larker 等在不用任何烧结助剂的情况下，采用亚微米级 SiC 原料，通过 HIP 工艺制备得到了高致密的碳化硅样品。说明在高温、高压等外加驱动力条件下，也能实现超细的碳化硅粉体致密化。

碳化硅的 HIP 致密化主要有两种形式：包封条件下碳化硅素坯的 HIP 直接致密化和预烧结样品无包封条件下的 HIP 进一步致密化。前者是用高熔点玻璃将成形好的碳化硅素坯包封好后再进行烧结；后者是将经过预烧结、密度在 90%理论密度以上、开口气孔率较低的样品进行 HIP 致密化处理的方法。

在 HIP 致密化处理的基础上，江东亮[34]等还开发出一种化学反应表面改性与 HIP 致密化处理相结合的工艺。在 HIP 处理过程中，在 100 MPa 的 N_2 气氛下，样品表面层 SiC 与 N_2 反应转化成 Si_3N_4，生成厚度为几十微米的 Si_3N_4/SiC 表面梯度层，并形成对基体材料的压应力。SiC 向 Si_3N_4 的转化同时带来约 17%的体积膨胀，能有效愈合材料表面的微缺陷，且表面更趋致密化，实现良好的包封作用，有利于试样在 HIP 后处理过程中整体进一步致密化。在材料致密化、表面微缺陷愈合和表面压应力的三重作用下，材料性能有大幅度的改进。如采用 B_4C + C 为烧结助剂的 SiC，经 H_2 条件下 HIP 后处理后，抗折强度达 1 000 MPa 以上。该工艺对加工后的碳化硅制品进一步提高性能具有重要意义，并有较强的实用价值。

碳化硅陶瓷的烧结，除以上常规的反应烧结、热压烧结、无压烧结和等静压烧结外，也可以采用 N_2 气氛下的气压烧结实现致密化。在 0.2 ~ 10 MPa N_2 气氛下，采用 AlN + Y_2O_3 作为烧结助剂，以 90%β－SiC + 10%α－SiC 为原料，在 1 950℃保温和退火后，可以获得致密的具有长轴状晶粒结构的液相烧结 SiC 陶瓷，室温强度为 650 MPa，断裂韧度为 5.5 $MPa \cdot m^{1/2}$。尤其是在 1 060℃ 的断裂韧度高达 8.0 $MPa \cdot m^{1/2}$。图 2.5-7 所示为其典型的长轴状晶粒结构以及清晰的压痕裂纹偏转形貌。


(a)

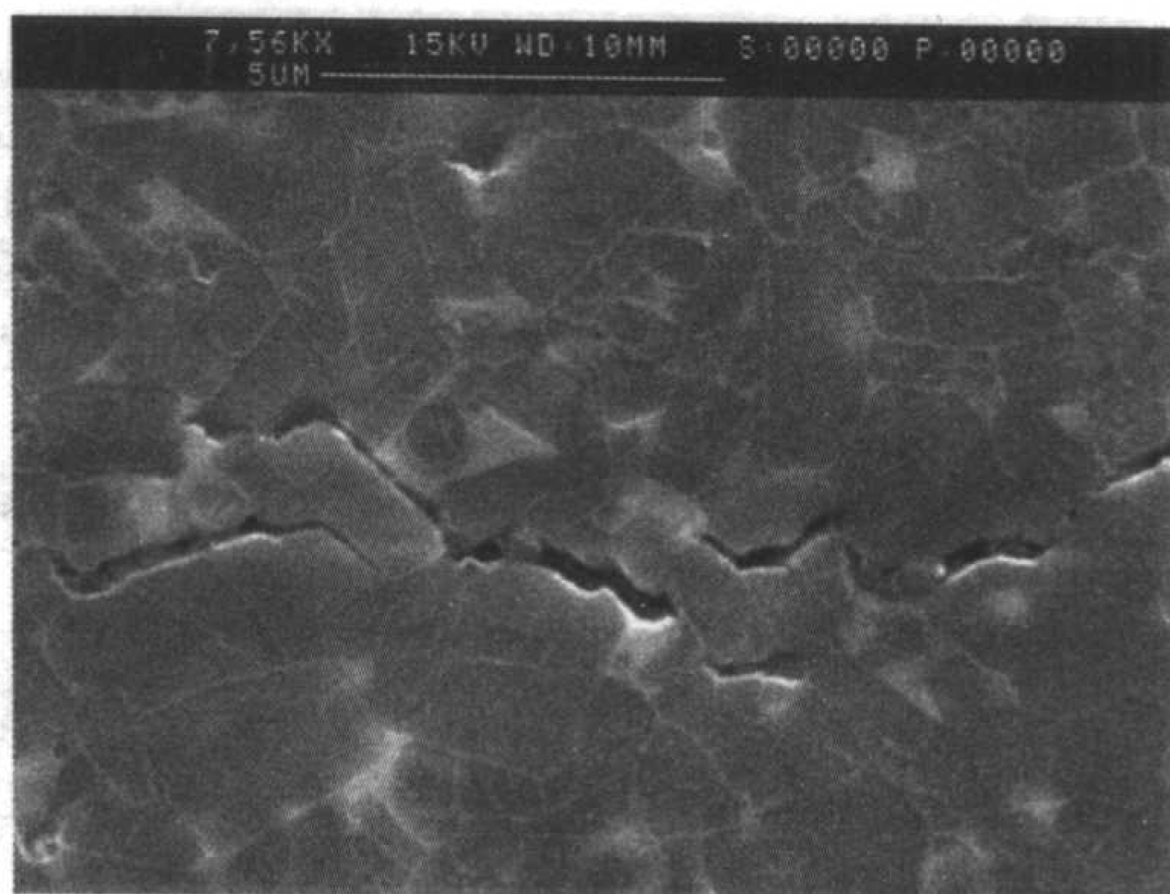

(b)

图 2.5-7 以 $AlN+Y_2O_3$ 为烧结助剂气压烧结长轴状结构 SiC 陶瓷晶粒形貌和裂纹偏转

1.4 碳化硅基复相材料

尽管碳化硅陶瓷具有一系列优秀的物理、化学和力学性能，如优异的高温力学性能、耐磨耐蚀性能等，但单相碳化硅陶瓷在力学性能上的不稳定性（离散性）和较低的断裂韧度而使其作为结构部件或耐磨部件的应用受到限制，复相设计是提高其性能和应用可靠性的重要途径。

1.4.1 SiC-TiC 系统

碳化钛具有高熔点、高硬度、高耐磨性和导电特性。碳化钛作为增强体制备的 SiC-TiC 复相陶瓷的强韧化机理主要是利用基体相碳化硅和增强相碳化钛线胀系数的不匹配而在制备过程中形成残余热应力。由于 β-SiC 具有更低的线胀系数，因此制备过程中通常采用 β-SiC 作为起始原料。断裂过程中，残余应力场与裂纹尖端应力场交互作用使裂纹发生偏转，从而消耗更多的能量而起到增韧强化的作用。如图 2.5-8 所示，当补强颗粒的线胀系数 α_P 大于基体的线胀系数 α_M，即 $\alpha_P>\alpha_M$，在颗粒增强体周围形成压应力场，裂纹在靠近颗粒时，其尖端将被吸引而接近颗粒，从而偏转其扩展路径，消耗裂纹尖端能量，提高韧度。SiC-TiC 复相陶瓷的显微结构如图 2.5-9 所示，亮的相是碳化钛，而灰色的相是基体碳化硅。SiC-TiC 复相陶瓷的断裂方式为穿晶断裂和沿晶断裂的结合，其典型的裂纹扩展路径如图 2.5-10 所示。

对 SiC-TiC 复相陶瓷的研究主要集中在通过调节烧结工艺参数、烧结助剂种类、增强体含量、起始原料晶型及后续处理等来提高 SiC-TiC 复相陶瓷的性能。碳化钛的加入使得 SiC-TiC 复相陶瓷的性能较基体碳化硅有了很明显的提高，特别是断裂韧度的提高更加明显。除了力学性能的改善以外，碳化钛的加入使复相陶瓷的电阻率较碳化硅陶瓷有了很明显的降低，随着碳化钛含量的变化，电阻率可以在10^{-4}～10^{2} Ω·m之间变化，如图 2.5-11 所示。导电性能的改善拓展了碳化硅陶瓷材料的应用领域。

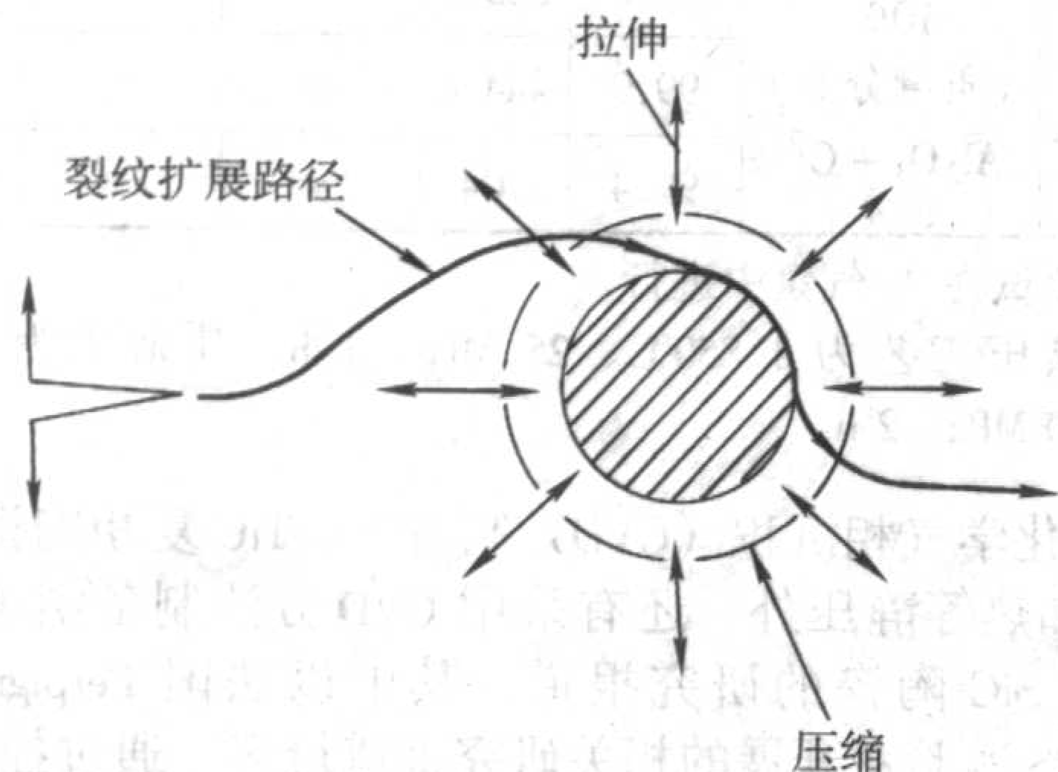


图 2.5-8 裂纹应力场与增强体颗粒周围应力场作用的示意图（$\alpha_P>\alpha_M$）

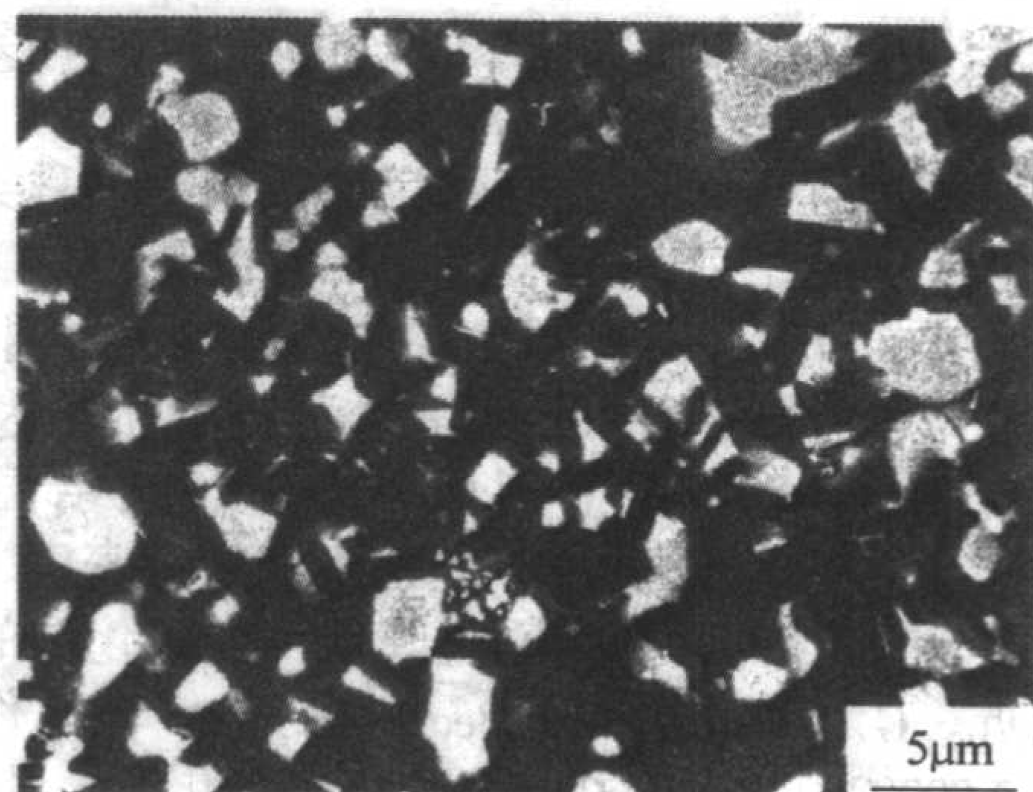


图 2.5-9 典型的 SiC-TiC 复相陶瓷微观结构

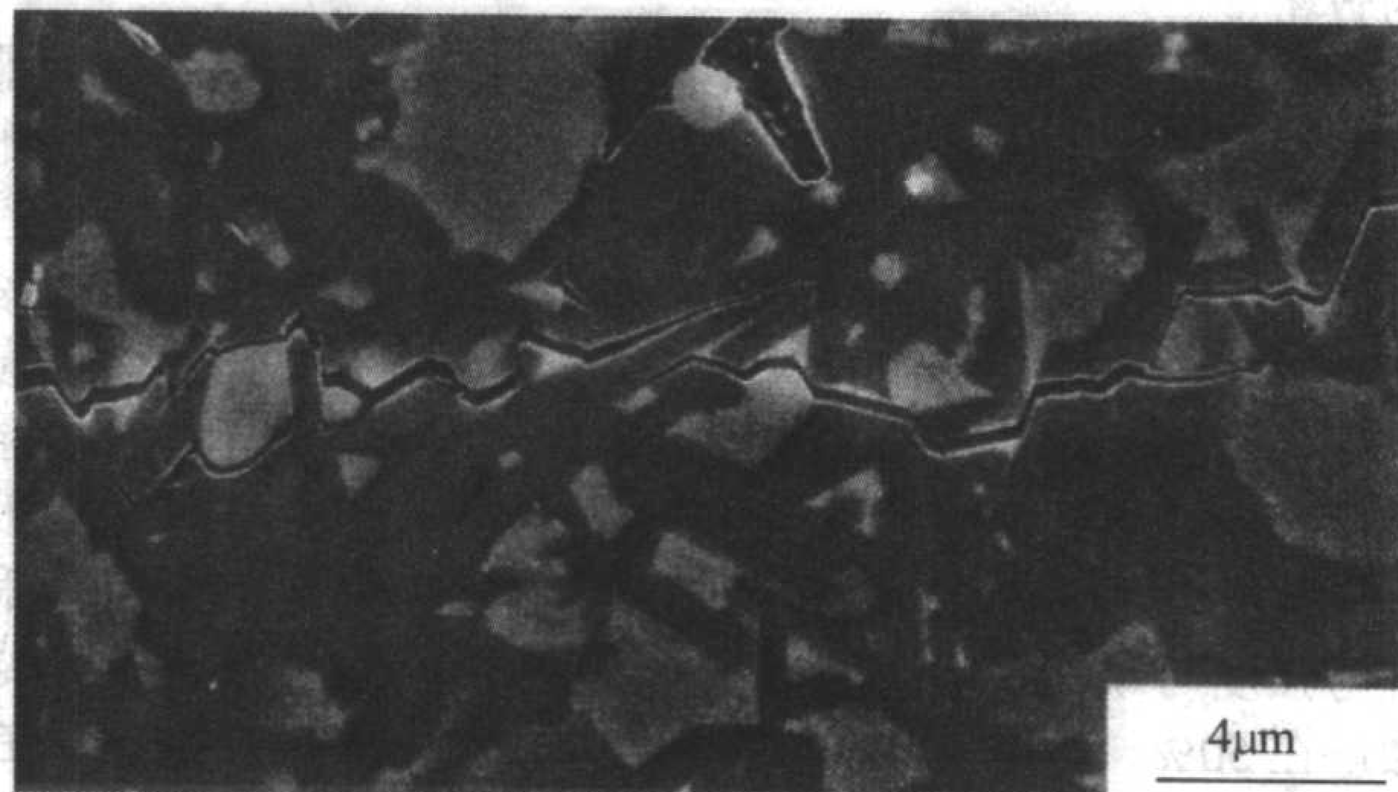


图 2.5-10 典型的 SiC-TiC 复相陶瓷裂纹扩展路径

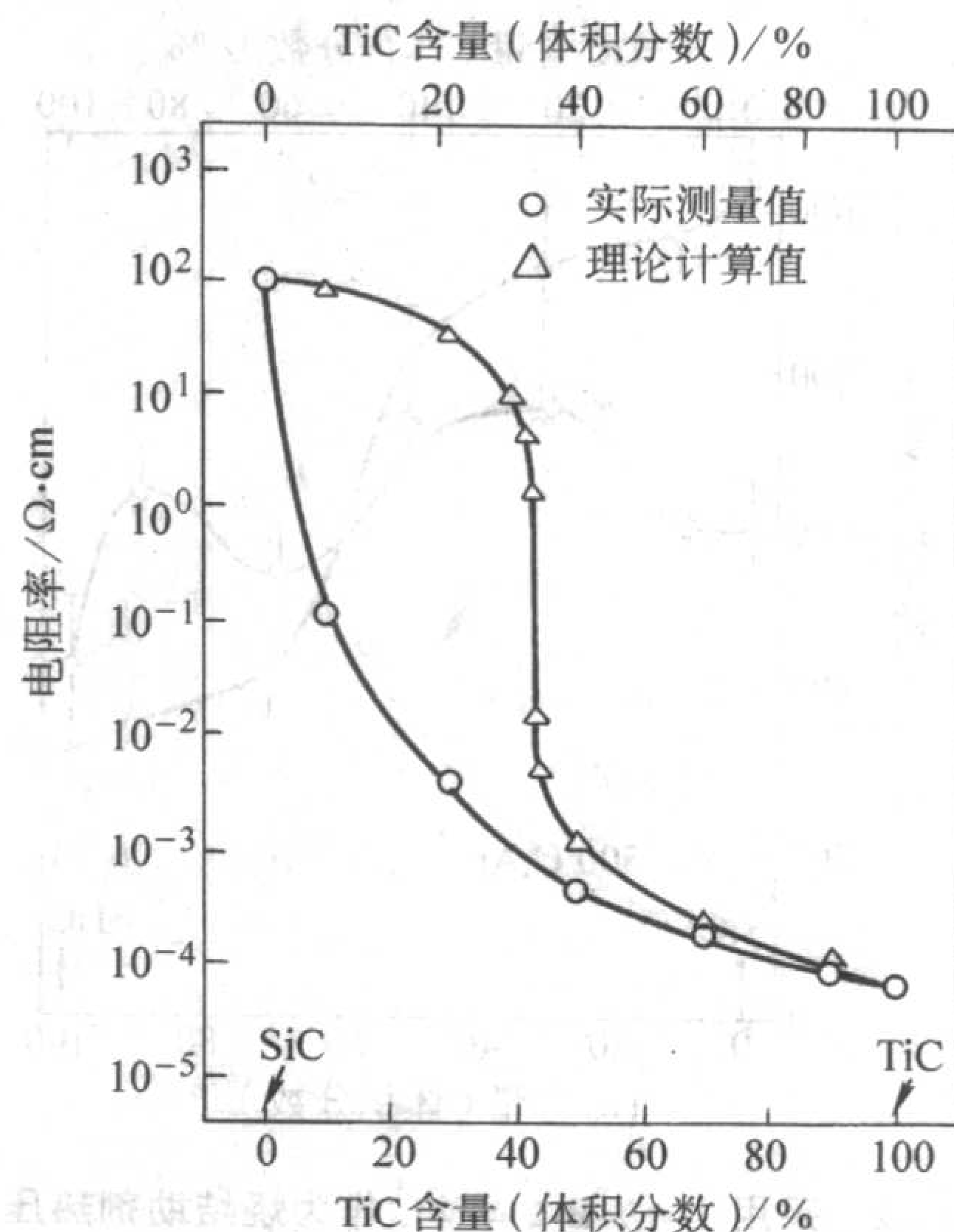


图 2.5-11 SiC/TiC 复相陶瓷电阻率与 TiC 含量的关系图

（1）SiC-TiC复相陶瓷的制备

1）热压烧结制备SiC-TiC复相陶瓷　采用热压工艺来制备SiC-TiC复相陶瓷是最常用的方法，G.C.Wei和P.F.Becher采用铝和炭作为烧结助剂，在2 000℃、70 MPa条件下热压制备的SiC/24.6%（体积分数）TiC复相陶瓷，致密度大于99%，室温抗弯强度达到680 MPa，断裂韧度达到6.0 MPa·$m^{1/2}$。而采用相同烧结助剂和工艺制备的SiC陶瓷，其对应性能只有580 MPa和3.8 MPa·$m^{1/2}$。H.Endo等在2 150℃、40 MPa、保压2 h热压条件下，以B_4C和炭黑作为烧结助剂制备了室温抗弯强度可达750 MPa［SiC/30%（质量分数）TiC］和断裂韧度K_{IC}达6 MPa·$m^{1/2}$［SiC/50%（质量分数）TiC］的SiC-TiC复相陶瓷材料。Kyeong-Sik Cho等采用Y_2O_3－Al_2O_3作为烧结助剂热压制备SiC-30%（质量分数）TiC复相陶瓷，然后在1 900℃进行退火处理，利用SiC的β→α相转变原位生成长柱状α-SiC，材料的最大断裂韧度可以达到6.9 MPa·$m^{1/2}$。对SiC-TiC复相陶瓷材料性能影响比较大的因素是：烧结温度、碳化钛含量、烧结助剂等。

① 热压温度主要取决于所选用的烧结助剂种类，如采用Y_2O_3-Al_2O_3为烧结助剂的液相烧结，在1 800～1 850℃、25 MPa压力条件下即可制备出致密度大于99%的样品。如采用固相烧结，需要2 000℃以上的烧结温度才能达到致密。在采用B和C作为烧结助剂的体系中，烧结温度高于2 000℃时，可以获得大于98%理论密度的致密度，当热压温度低于2 000℃时，致密度明显降低，与碳化硅的烧结致密趋势相近。G.C.Wei和P.F.Becher采用Al和C作为烧结助剂，在2 000℃、70 MPa热压条件下，碳化钛含量在0%～26.4%（体积分数）范围内，均可以获得大于99%理论密度的致密度。

② 碳化钛含量对SiC-TiC复相陶瓷的致密化有重大影响，即使没有任何烧结助剂，含25%（质量分数）TiC的SiC-TiC复相陶瓷仍可以通过热压获得98%以上的致密度，而低于25%（质量分数）TiC的SiC-TiC复相陶瓷则难以烧结致密。此外碳化钛的含量及分散程度直接影响SiC-TiC复相陶瓷中增强体与裂纹作用的概率，从而对材料的力学性能产生影响。图2.5-12、图2.5-13所示为H.Endo等采用B和C作为烧结助剂热压制备的SiC-TiC复相陶瓷的断裂韧度和抗弯强度与碳化钛含量的关系曲线。研究显示，碳化钛的添加量在50%（质量分数）时，SiC-TiC复相陶瓷的致密度在热压条件下可以达到99%以上，此时强度和韧度的综合性能最佳。

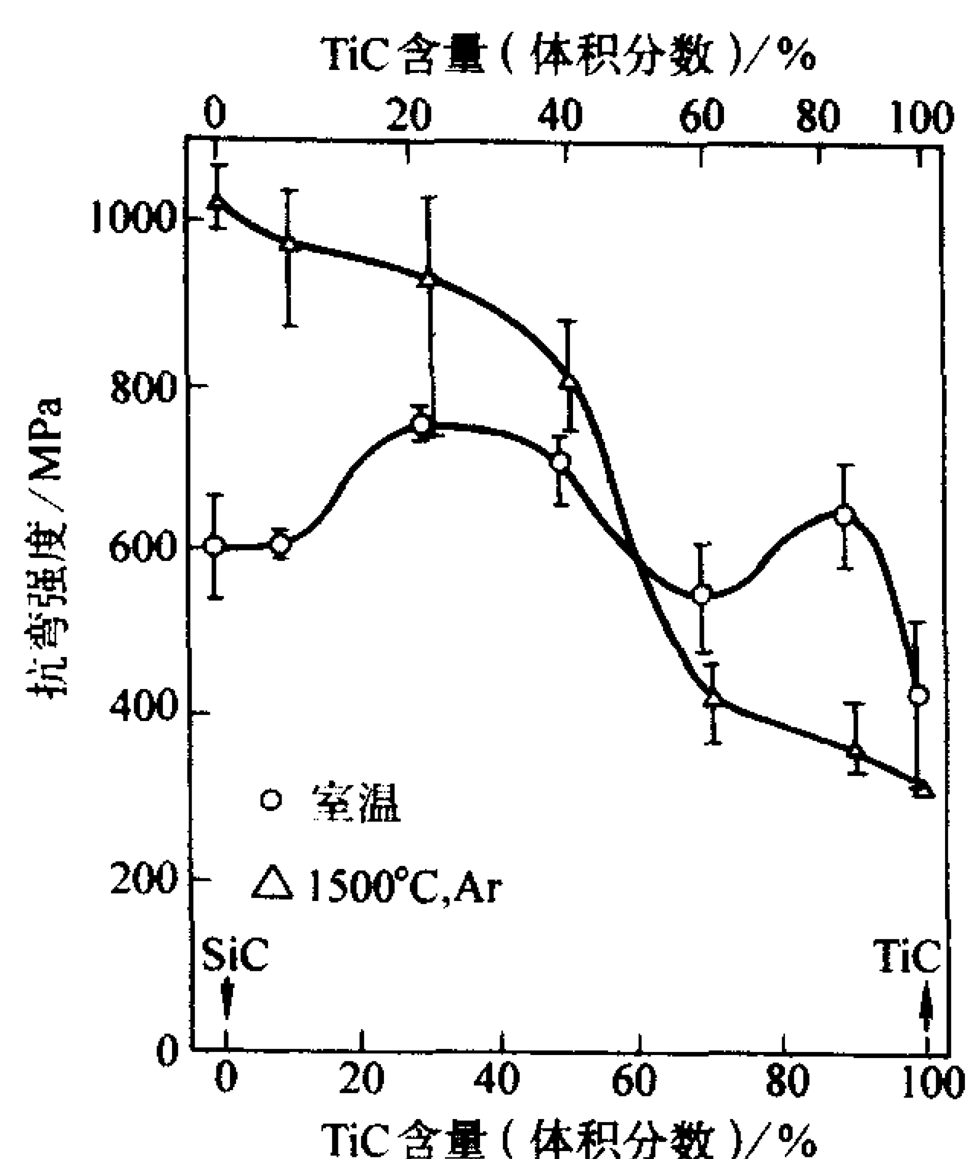


图2.5-12　采用1wt%B-1wt%C作为烧结助剂热压制备SiC-TiC复相陶瓷抗弯强度与TiC含量关系
（热压工艺参数：2 150℃、40 MPa、2 h）

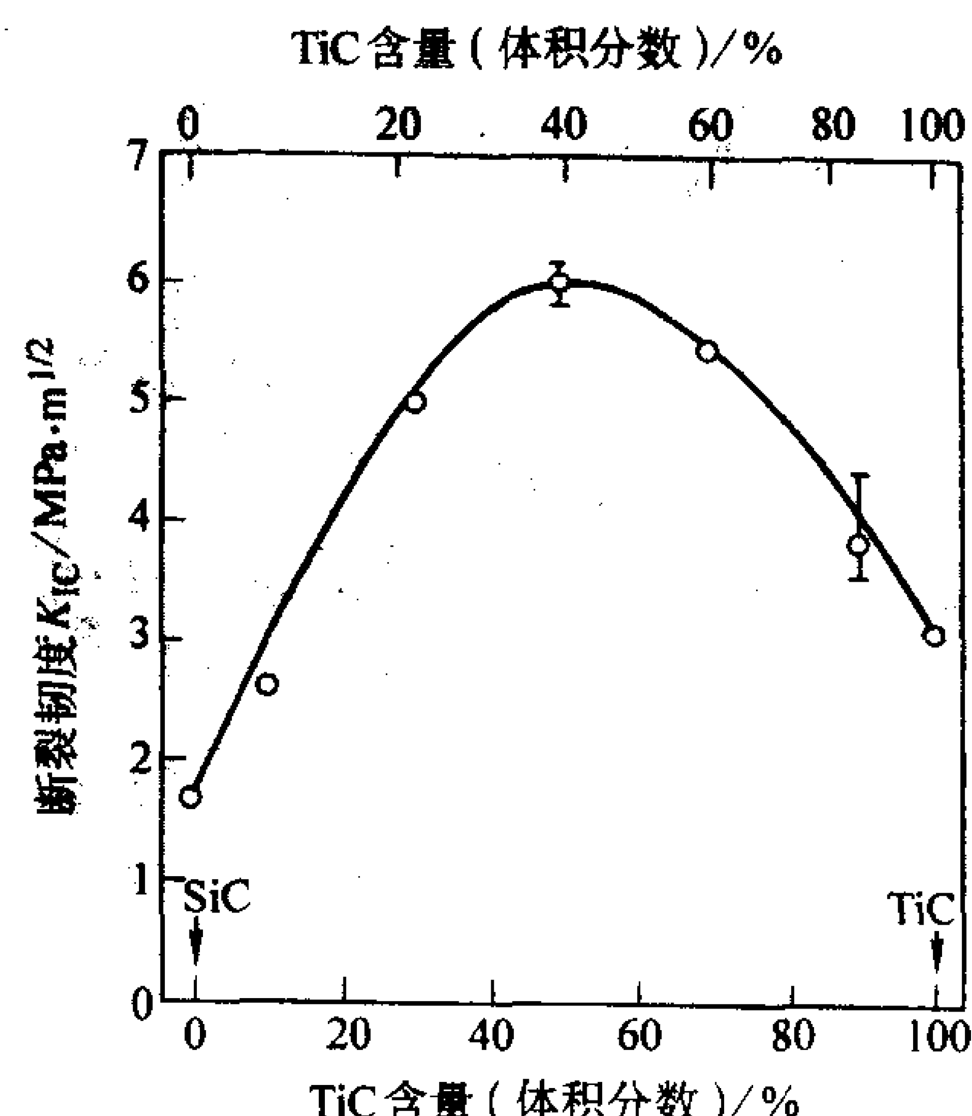


图2.5-13　采用1%（质量分数）B-1%（质量分数）C作为烧结助剂热压制备SiC-TiC复相陶瓷的断裂韧度与TiC含量的关系图（2 150℃、40 MPa、2 h）

③ 常用的烧结助剂主要有C-Al、C-B体系和Y_2O_3-Al_2O_3体系。通常碳以炭黑或树脂的形式加入，而B元素主要以B_4C的形式加入，如果以单质B加入，则B将与Ti反应原位生成TiB_2。此外，Ki-Woong Chae等采用Cr_3C_2作为烧结助剂来制备SiC-TiC复相陶瓷，其最大优点是高温形成的液相烧结助剂在冷却过程中会与TiC反应形成金属间化合物，减少或避免了晶界玻璃相，有利于改善材料的高温性能。通常固相烧结添加剂B和C的含量均在1%（质量分数）左右，而氧化铝的添加量一般要求在0.5%（质量分数）以上。采用不同烧结助剂制备的SiC-TiC复相陶瓷的性能见表2.5-6。

表2.5-6　烧结助剂对热压SiC-TiC复相陶瓷性能的影响

TiC含量（质量分数）/%	烧结助剂	相对密度/%	抗弯强度/MPa			断裂韧度/MPa·$m^{1/2}$
			室温	1 200℃①	1 500℃①	
10	无助剂	81.1	380	400	500	—
30		97.8	690	800	930	—
50		99.6	660	580	510	—
10	1%（质量分数）B＋1%（质量分数）C	98	610	830	970	2.65
30		98.9	750	800	930	5.05
50		98.8	710	830	800	6.00
10	2%（质量分数）Al_2O_3	99.9	580	350	180	—
30		99.6	570	390	230	—
50		99.2	550	360	220	6.1
30	10%（质量分数）Al_2O_3＋C②	99.0	505.5	—	—	5.4
50		99.9	444.6	—	—	4.6
70		99.4	704	—	—	4.5

① 测试在Ar气氛中进行。
② 热压工艺为1 850℃、25 MPa、1 h，其余均为2 150℃、40 MPa、2 h。

2）化学气相沉积（CVD）制备SiC-TiC复相陶瓷　除采用热压和热等静压外，还有采用CVD方法制备纳米尺度的TiC增韧SiC陶瓷的研究报道，其中以法国Perpignan大学IMP-CNRS实验室开展的相关研究报道最多。通过控制压力、温度、不同比例的前驱体组合等工艺参数研究纳米SiC-TiC复相陶瓷显微结构以及材料的硬度、韧度、裂纹扩展等。结

果显示，纳米尺度的 SiC-TiC 复相陶瓷可以大幅度提高韧度，并且可以在一定程度上抑制裂纹扩展。

化学气相沉积法制备 SiC-TiC 复相陶瓷的设备如图 2.5-14 所示。常用的前驱体体系主要有：SiH_2Cl_2-$TiCl_4$-C_4H_{10}-H_2 体系和 $SiCl_4$-$TiCl_4$-C_3H_8-H_2 体系。沉积基板材料主要是石墨，也可以采用金属 Mo 等材料。沉积温度取决于前驱体体系。采用 SiH_2Cl_2-$TiCl_4$-C_4H_{10}-H_2 体系时，沉积温度通常为 950～1 150℃，而采用 $SiCl_4$-$TiCl_4$-C_3H_8-H_2 体系时沉积温度为 1 500～1 600℃。通过控制压力、前驱体浓度和比例，可以制备出形貌不同的 SiC-TiC 复相陶瓷。

Tain-Tsair Lin 采用 $SiCl_4$-$TiCl_4$-C_3H_8-H_2 体系，通过控制 C_3H_8 流量制备出了高致密度、显微形貌为片状或瘤状的 SiC 基体复合枝晶状 TiC 的复相陶瓷，其断裂韧度达 5.9 MPa·$m^{1/2}$。法国 Perpignan 大学 IMP-CNRS 实验室采用 SiH_2Cl_2-$TiCl_4$-C_4H_{10}-H_2 体系，制备出外表面包覆非晶态 C 的针状 SiC-TiC 复相陶瓷，其显微硬度和断裂韧度随 TiC/（TiC + SiC）含量的变化趋势如图 2.5-15 所示，当 TiC/（TiC + SiC）含量为 15%（摩尔分数）时，显微硬度大于 25 GPa，断裂韧度大于 6.0 MPa·$m^{1/2}$。

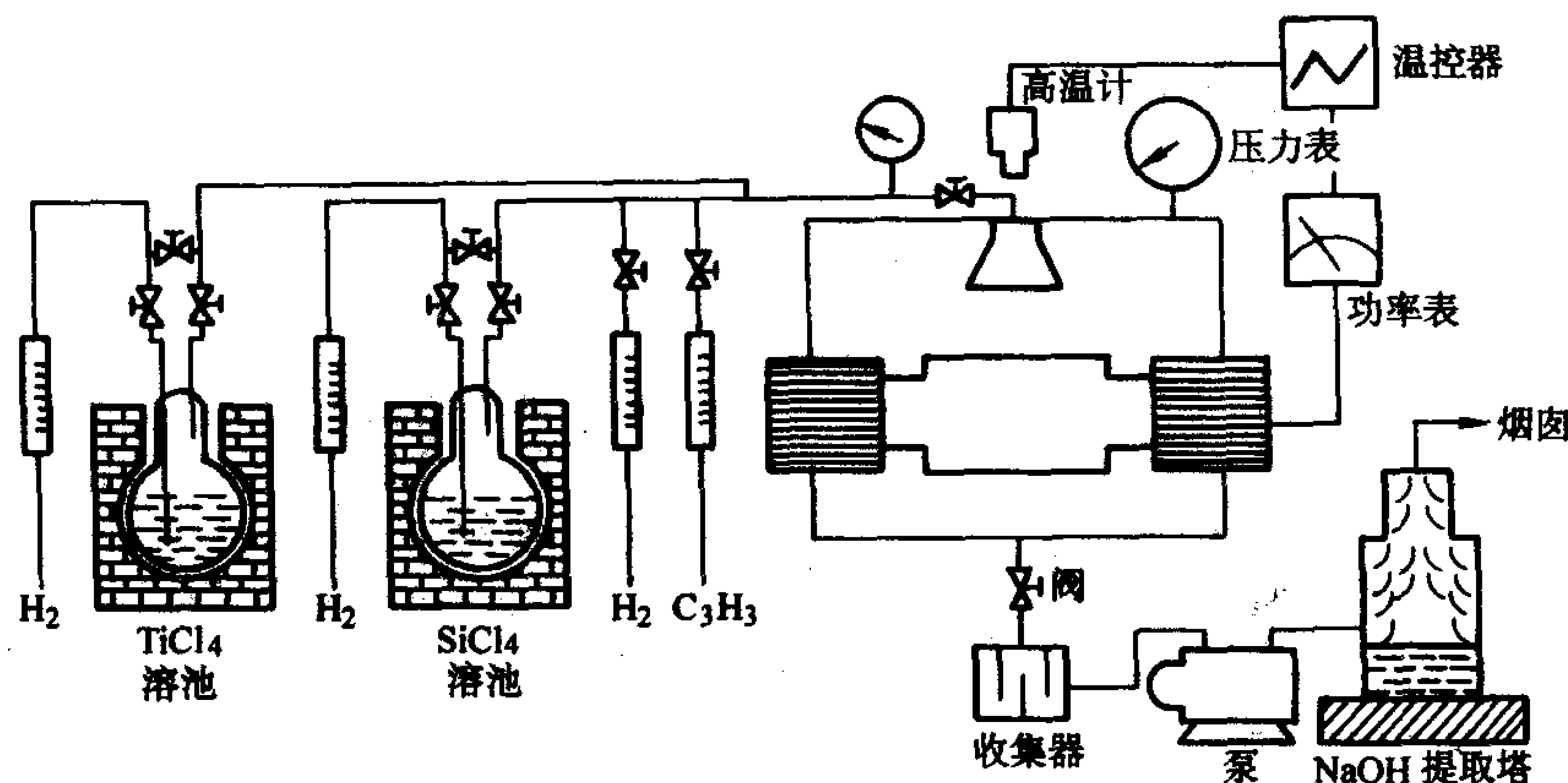


图 2.5-14 CVD 方法制备 SiC-TiC 复相陶瓷的设备图

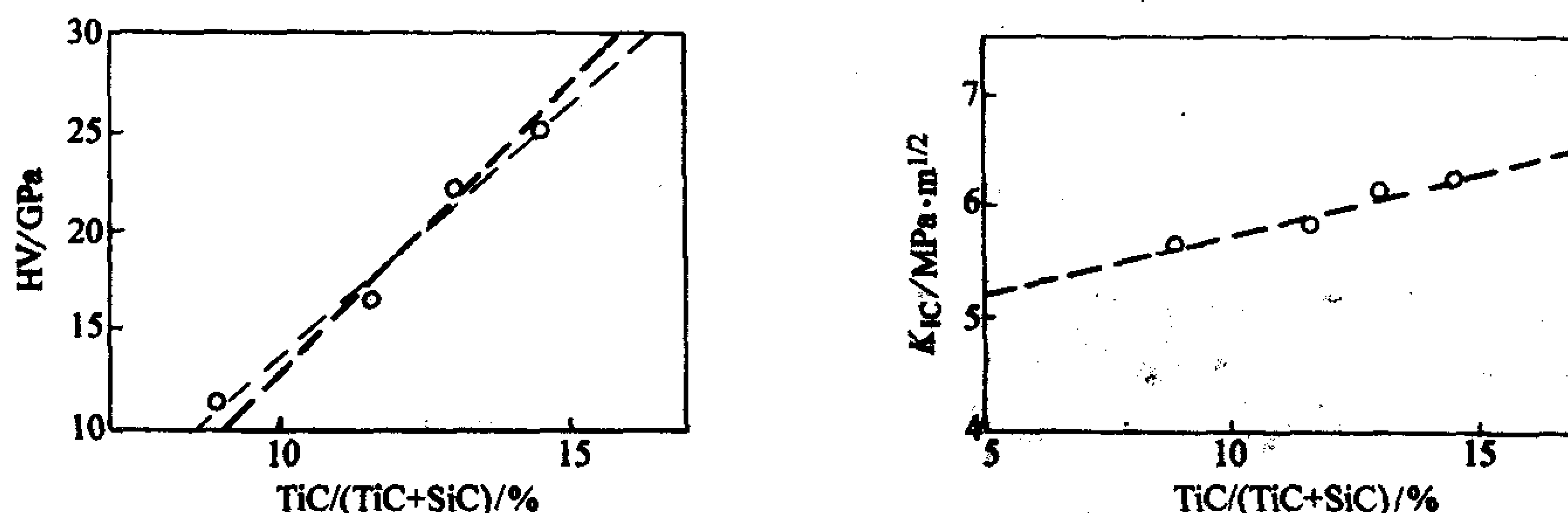


图 2.5-15 CVD 法制备纳米 SiC-TiC 复相陶瓷的硬度、韧度与 TiC/（TiC + SiC）的关系图

(2) SiC-TiC 复相陶瓷的应用

SiC-TiC 复相陶瓷由于具有比碳化硅单相陶瓷更高的强度和更好的韧度，因此在高温结构陶瓷应用领域显示了良好的应用潜力，此外，SiC-TiC 复相陶瓷较单相碳化硅陶瓷具有更高的导电性能，因此可以应用在有导电性能要求的领域。

1.4.2 SiC-TiB_2 系统

作为增强增韧 SiC 的第二相颗粒，最好具有比 SiC 更高的弹性模量和硬度。TiB_2 是满足以上要求的 SiC 最好的增强相之一。SiC 和 TiB_2 两者性能的比较见表 2.5-7。

表 2.5-7 TiB_2 和 SiC 的物理性能

性　能	SiC	TiB_2
密度/g·cm^{-3}	3.21	4.52
熔点/℃	2 700（气化）	2 980
线胀系数/10^{-6} K^{-1}	4.0	8.1
泊松比	0.14	0.28
弹性模量/GPa	414	529
维氏硬度/GPa	25.5	34
热导率(20℃)/W·(m·K)$^{-1}$	126	66
电阻率(20℃)/Ω·cm	10^2～10^{12}	10^{-5}

SiC-TiB_2 复相陶瓷的制备既可以采用无压烧结，也可以采用热压烧结。一般采用 β-SiC 和 TiB_2 粉体为原料，但纯的 β-SiC 和 TiB_2 在无外加压力和烧结助剂的条件下，很难实现致密化。常用的烧结助剂有 B 和 C、Al_2O_3 和 Y_2O_3 等。对于 SiC-TiB_2 复相陶瓷而言，烧结工艺对材料制备和性能的影响与 SiC-TiC 体系相类似，本节不就烧结工艺做详细介绍，而主要根据第二相 TiB_2 引入方式的不同进行介绍。

(1) 直接加入第二相 TiB_2 颗粒制备 SiC-TiB_2 复相陶瓷

固相烧结 SiC-TiB_2 的抗弯强度、断裂韧度和弹性模量与 SiC 原料晶相、TiB_2 含量密切相关，与烧结工艺的相关性不很明显。其中，Yoon 等采用无压烧结方法制备的 SiC-37%（体积分数）TiB_2 复相陶瓷，其抗弯强度为 610 MPa，断裂韧度为 6.29 MPa·$m^{1/2}$，弹性模量为 490 GPa，比固相烧结单相 SiC 有大幅提高。表 2.5-8 列出了不同组成和烧结工艺制备的 SiC-TiB_2 复相陶瓷的性能。

在空气中，SiC-TiB_2 复相陶瓷从 1 000℃开始出现明显氧化，随烧结温度的升高氧化率增大。在氧化过程中，SiC 和 TiB_2 的氧化同时发生，而且，B 氧化生成的 B_2O_3 玻璃层会加速 SiC 基体的氧化。研究指出，经 1 000℃或 1 200℃氧化后，强度不降低，但经 1 400℃氧化后，强度降低 60%。

表 2.5-8　SiC-TiB_2 复相陶瓷的烧结工艺和性能

组成	SiC 原料相组成	α	β	β
	TiB_2（体积分数）/%	37	16	15
	烧结助剂	1%（质量分数）B_4C+2%（质量分数）C	—	1%（质量分数）B_4C+0.5%（质量分数）C
	制备工艺	无压烧结	无压烧结	热压烧结
	烧结温度/℃	2 120～2 250	1 850～2 250	2 000
力学性能	抗弯强度/MPa	610	478	485
	断裂韧度/MPa·$m^{1/2}$	6.29	8.9	4.5
	弹性模量/GPa	490	429	—
	数据来源	[71]	[70]	[73]

McMurtry 无压烧结制备了 SiC-16%（体积分数）TiB_2 复相陶瓷，其室温热导率为 112 W/(m·K)，电阻率＜1 Ω·cm。但同单相 SiC 相比，抗氧化性能相对较差。表 2.5-9 列出了 SiC-16%（体积分数）TiB_2 与 SiC 的对比氧化实验结果。

表 2.5-9　SiC 及 SiC-TiB_2 陶瓷在不同温度下的氧化增重

材料	氧化增重/μg·$(cm^2·h)^{-1}$		
	800℃	1 000℃	1 200℃
SiC	0	0	0
SiC-16%（体积分数）TiB_2	0	0.01	0.2

TiB_2 的引入，使 SiC-TiB_2 复相陶瓷的断裂韧度显著改进。研究认为，由于线胀系数的差异引起的残余应力场导致裂纹偏转是主要增韧机理。图 2.5-16 所示为典型的 SiC-TiB_2 复相陶瓷裂纹的扩展途径，可清晰地看到裂纹的偏转和桥联。



图 2.5-16　SiC-TiB_2 复相陶瓷的裂纹偏转和桥联

SiC-TiB_2 的液相烧结主要是以 Al_2O_3 和 Y_2O_3 为烧结助剂。Cho 等采用 β-SiC 为起始原料，加入 3.5%～14%（质量分数）Al_2O_3 和 1.5%～6%（质量分数）Y_2O_3，通过热压制备的 SiC-50%（质量分数）TiB_2 复相陶瓷的断裂韧度达 7.3 MPa·$m^{1/2}$。长柱状的 α-SiC 晶粒以及较大的 TiB_2 晶粒有利于微裂纹扩展过程中的桥联与偏转，增加了断裂能，从而使断裂韧度显著提高。

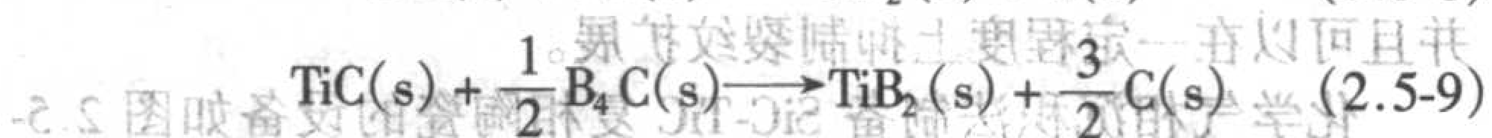
（2）原位合成第二相 TiB_2 颗粒制备 SiC-TiB_2 复相陶瓷

TiB_2 的原位合成既避免了 TiB_2 粉末吸潮、水解等缺点，同时原位合成的 TiB_2 颗粒更小、在 SiC 基体中分布更均匀。在制备过程中，以 TiC、TiN、TiO_2 为 Ti 源，过量的 B、B_4C、BN 为 B 源，同时和 C 一同起到烧结助剂的作用。原位合成制备 SiC-TiB_2 复相陶瓷的烧结方法同样包括无压烧结和热压烧结。

合成 TiB_2 涉及的化学反应如下。



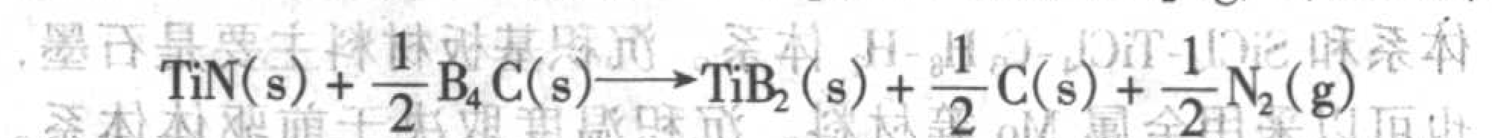
$$TiC(s) + 2B(s) \longrightarrow TiB_2(s) + C(s) \quad (2.5\text{-}8)$$



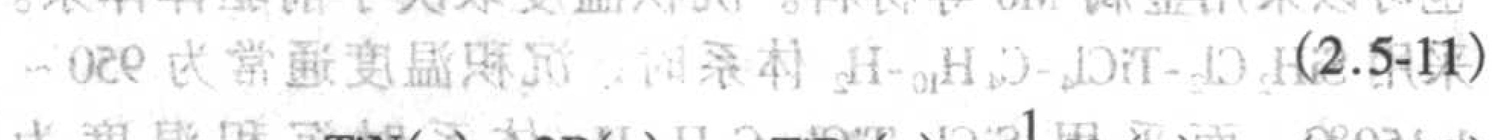
$$TiC(s) + \frac{1}{2}B_4C(s) \longrightarrow TiB_2(s) + \frac{3}{2}C(s) \quad (2.5\text{-}9)$$



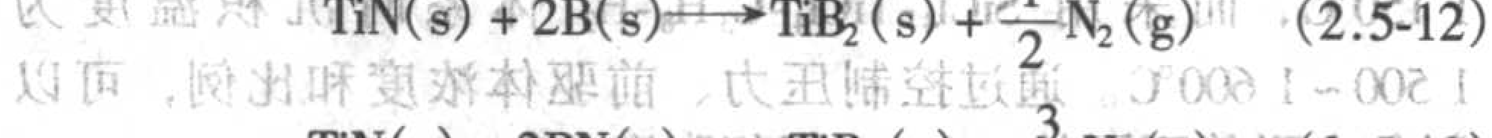
$$TiC(s) + 2BN(s) \longrightarrow TiB_2(s) + C(s) + N_2(g) \quad (2.5\text{-}10)$$



$$TiN(s) + \frac{1}{2}B_4C(s) \longrightarrow TiB_2(s) + \frac{1}{2}C(s) + \frac{1}{2}N_2(g) \quad (2.5\text{-}11)$$



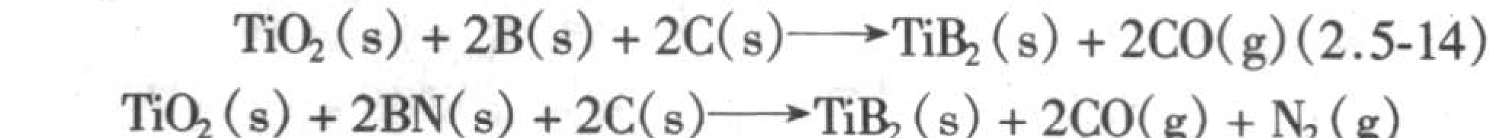
$$TiN(s) + 2B(s) \longrightarrow TiB_2(s) + \frac{1}{2}N_2(g) \quad (2.5\text{-}12)$$



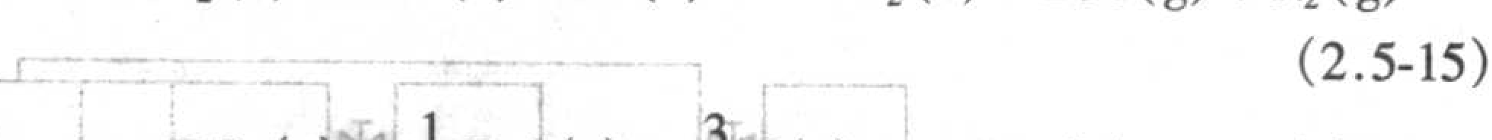
$$TiN(s) + 2BN(s) \longrightarrow TiB_2(s) + \frac{3}{2}N_2(g) \quad (2.5\text{-}13)$$



$$TiO_2(s) + 2B(s) + 2C(s) \longrightarrow TiB_2(s) + 2CO(g) \quad (2.5\text{-}14)$$



$$TiO_2(s) + 2BN(s) + 2C(s) \longrightarrow TiB_2(s) + 2CO(g) + N_2(g) \quad (2.5\text{-}15)$$



$$TiO_2(s) + \frac{1}{2}B_4C(s) + \frac{3}{2}C(s) \longrightarrow TiB_2(s) + 2CO(g) \quad (2.5\text{-}16)$$

Tani 和 Wada 通过化学反应在 SiC 陶瓷基体内部原位合成 TiB_2。在 Ar 气氛、2 000℃以上温度下，通过热压烧结制备得到了性能非常优秀的 SiC-TiB_2 复相陶瓷。其中，SiC-20%（体积分数）TiB_2 复相陶瓷的室温强度 σ_{RT} = 490 MPa、高温强度 $\sigma_{1\,400℃}$ = 750 MPa，而其断裂韧度 K_{IC} = 5.0 MPa·$m^{1/2}$，体现出远优于单相 SiC 陶瓷的常温和高温力学性能。

Tani 和 Wada[77] 通过式（2.5-16），在无压烧结条件下制备得到了 SiC-20%（体积分数）TiB_2 复相陶瓷。其室温力学性能为：抗弯强度 σ＞700 MPa，而韧度 K_{IC} = 6.2 MPa·$m^{1/2}$。同样采用式（2.5-16）的原位合成方式，在热压烧结条件下制备的 SiC-20%（体积分数）TiB_2 复相陶瓷，其高温抗弯强度 $\sigma_{1\,400℃}$＞700 MPa，与采用式（2.5-12）原位制备的 SiC-20%（体积分数）TiB_2 复相陶瓷的高温性能相当。研究指出，原位生成的大尺寸 TiB_2 颗粒有利于诱导裂纹偏转（见图 2.5-17），从而起到增韧作用。在原位反应制备过程中，如果原位化学反应有气体生成，采用无压烧结比热压烧结将更加有利于材料的致密化。

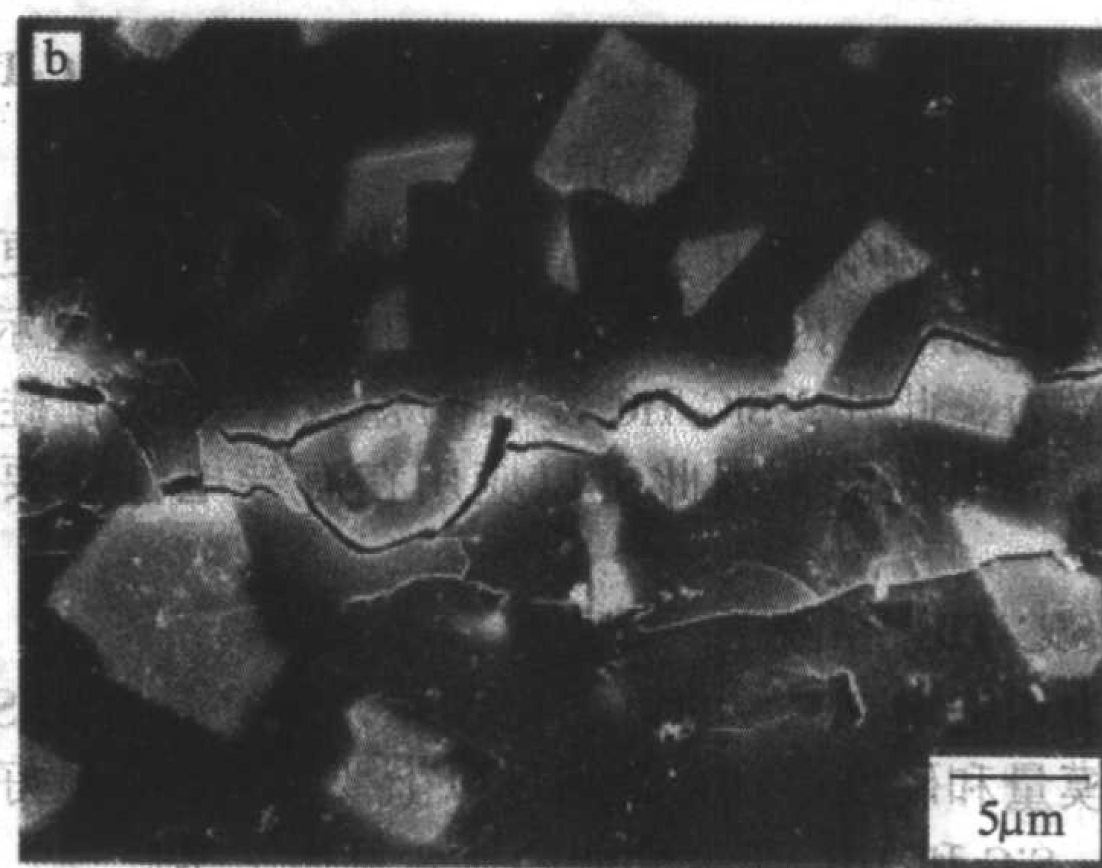


图 2.5-17　SiC-TiB_2 复相陶瓷的裂纹偏转 SEM 照片

总体来看，无论是采用无压烧结还是热压烧结，无论是直接引入还是原位反应生成 TiB_2，所制备的 SiC-TiB_2 复相陶瓷的性能都比单相 SiC 陶瓷有显著提高。

SiC-TiB_2 陶瓷作为摩擦副构件的研究和应用已受到广泛关注。比如含 16%（体积分数）TiB_2 的 SiC-TiB_2 复相陶瓷，其稳态摩擦系数约为 0.55，平均磨损率为 2×10^{-6} mm^3/(N·m)，和单相 SiC 陶瓷相近[78]。而其强度、韧度要远高于单相 SiC 陶瓷，可以耐受更为苛刻的工况条件。

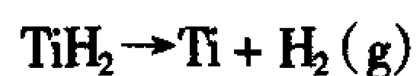
1.4.3　SiC-TiC-TiB_2 系统

前面章节已经介绍，二元系统 SiC-TiC、SiC-TiB_2 以及

TiC-TiB_2 与相应的单一陶瓷材料相比都具有更好的力学性能，而 F.de Mestral 和 F.Thevenot 等的研究结果表明，SiC-TiB_2-TiC 三元体系复合材料较上述三类二元系统的力学性能更优异。三元体系复合材料可以通过选择不同的主相而对材料性能进行不同的设计。以 SiC 为主相可以制备结构件和防腐件所需的复合材料，而基于 TiC 或 TiB_2 的复合材料则可应用于电学领域。

SiC-TiB_2-TiC 三元体系复合材料的制备方法主要有：热压烧结、无压烧结和反应烧结。SiC-TiB_2-TiC 三元体系热压烧结的烧结制度因其组成不同而有所变化。作为具有高强高韧性能的发热元件，25%（摩尔分数）SiC-20%（摩尔分数）TiB_2-55%（摩尔分数）TiC 三元体系可在 40 MPa、1 900℃、惰性气氛条件下热压致密化。SiC-TiB_2-TiC 体系的无压烧结通常采用 B、C 作为烧结助剂，在 2 150～2 200℃保温 60～120 min，可获得相对密度 97.5%以上的致密度。在无压烧结条件下，SiC-TiB_2-TiC 体系的烧结特性对原料粉体的粒径、氧含量以及其他杂质离子含量较为敏感。在粉体经处理、纯度较高、粒径较细的情况下，无需烧结助剂也可以无压烧结。

与传统的无压烧结和热压烧结工艺相比，SiC-TiB_2-TiC 体系的反应烧结有其特有的优势，主要表现在：对原料粉体的要求相对降低、制备过程相对简单，并可以制备具有特殊显微结构与力学性能的复合材料。反应烧结制备 SiC-TiB_2-TiC 复相陶瓷可以采用下述反应或相类似的反应进行。



$$TiH_2 \rightarrow Ti + H_2(g)$$



$$8Ti + Si + 3B_4C \rightarrow 6TiB_2 + 2TiC + SiC$$

根据以上原位反应热压制备的 SiC-TiB_2-TiC 各相的体积分数比为 9.68% SiC : 71.52% TiB_2 : 18.79% TiC。其温度-时间和压力-时间曲线如图 2.5-18 所示。通过对前驱体组成进行适当调整，就可以利用反应烧结制备各种不同组成的 SiC-TiB_2-TiC 复相陶瓷。

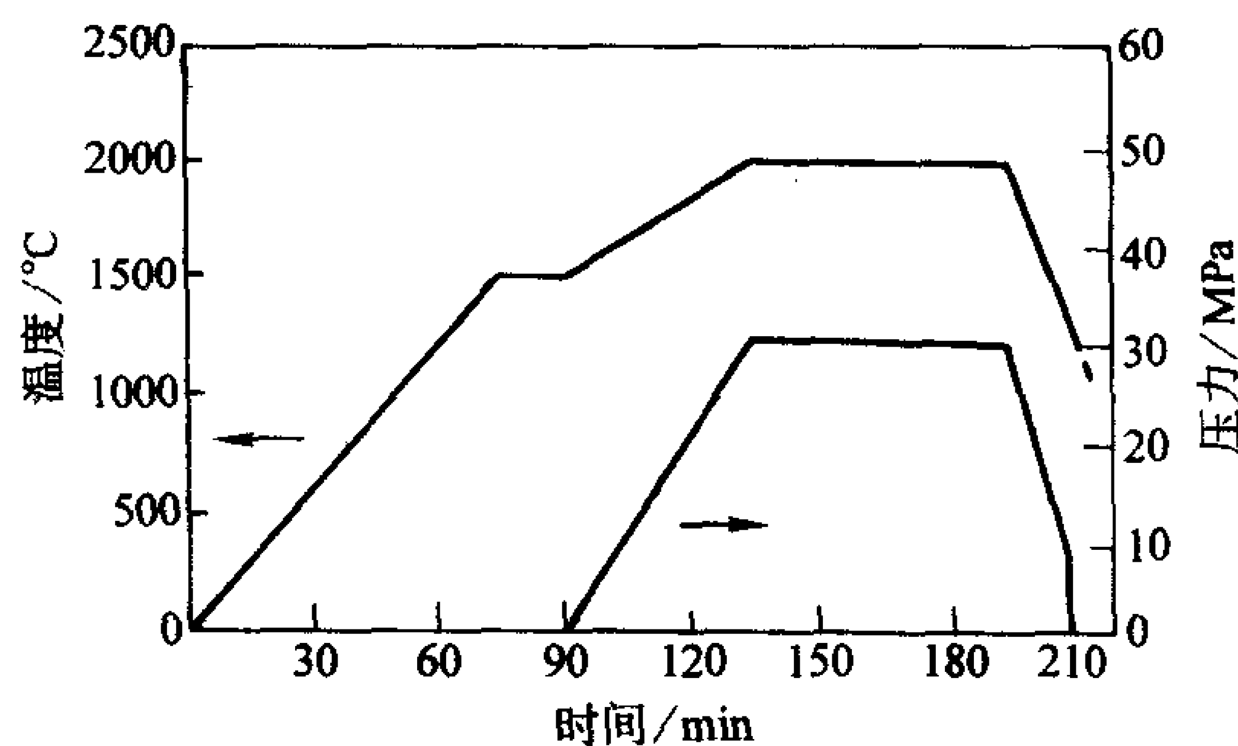


图 2.5-18 反应热压烧结温度-时间和压力-时间曲线

表 2.5-10 列出了不同组成热压烧结 TiB_2-TiC-SiC 三元体系复合材料的强度、韧度、线膨胀系数以及电阻率等性能。

表 2.5-10 SiC-TiB_2-TiC 复相陶瓷的性能

编号	复相组成(摩尔分数)/%			抗弯强度 /MPa	断裂韧度 /$MPa \cdot m^{1/2}$	显微硬度 /GPa	线胀系数 /10^{-6} K^{-1}	电阻率 /$\mu\Omega \cdot cm$
	TiB_2	TiC	SiC					
1	100	0	0	890±24	5.0±0.8	17.5±0.6	7.8	13.1±0.1
2	0	100	0	550±54	4.4±0.6	26.7±1.9	8.4	64.0±1.3
3	0	0	100	500	2.9±0.5	32.3±1.5	5.1	1E13
4	50	50	0	950±98	5.2±0.4	25.3±1.1	7.8	21.1±0.1
5	50	0	50	628±43	5.1±0.8	28.1±2.6	6.4	46.1±0.3
6	0	50	50	907±70	6.3±0.9	29.0±2.4	6.6	220±1.0
7	33	33	33	970±77	5.9±0.8	26.3±0.7	7.3	50.6±1.0
8	67	33	0	1 030±140	4.9±0.4	23.9±2.0	—	18.7±0.2
9	33	67	0	1 083±164	5.2±0.5	24.8±1.4	—	30.6±0.3
10	67	0	33	973±75	6.3±0.4	24.9±2.1	—	26.6±0.9
11	33	0	67	624±15	4.2±0.2	29.5±2.5	—	127±1.6
12	0	67	33	1 040±75	6.4±0.2	27.9±2.2	—	114±1.0
13	0	33	67	831±130	5.6±0.3	29.0±2.9	—	632±6.0
14	67	16.5	16.5	980±107	6.4±0.5	25.2±1.1	7.5	21.2±0.1
15	16.5	67	16.5	1 074±24	6.2±0.4	26.4±1.4	7.7	49.7±0.7
16	16.5	16.5	67	716±48	5.9±0.5	28.8±1.7	6.2	313±2.6
17	32	55	13	1 073±131	6.7±0.5	—	—	36.9±0.2
18	20	55	25	1 075±106	6.4±0.7	26.6±1.0	7.4	57.4±0.6

1.4.4 SiC-AlN 系统

SiC 和 AlN 在晶体结构上十分相似。SiC 的晶体结构可以分为两大类：3C 立方（β-SiC）和六方/菱面体（α-SiC）。AlN 主要是 2H-纤锌矿结构。2H-SiC 的晶格常数为：$a = 0.308\ 1$ nm，$c = 0.503\ 1$ nm，2H-AlN 的晶格常数则为 $a = 0.311\ 2$ nm，$c = 0.498\ 2$ nm，两者相差仅为 1%～3%。SiC 和 AlN 的空间群都是 $P6_3mc$，对应的典型 2H-纤锌矿结构如图 2.5-19 所示。同时，Si 和 C 与 Al 和 N 具有相似的电负性，符合 Hume-Rothery 法则，因此，SiC 与 AlN 之间容易形成固溶体。

Ervin 最先发现 SiC-AlN 固溶体的存在，并且发现 SiC-AlN 固溶体表面在氧化环境下会形成一层与基体线胀系数相近的氧化物保护层（莫来石或铝硅酸盐），因而具有良好的

抗氧化性。此后，SiC-AlN固溶体受到广泛关注。早期的研究主要集中于材料制备、结构、相稳定性，以及不同组分SiC-AlN体系的力学和物理性能表征。近期的研究主要集中于根据应用需求设计和制备具有不同特性的SiC-AlN材料。如通过控制温度、压力等制备条件，剪裁所需SiC-AlN材料的性能。图2.5-20所示为SiC-AlN相图，在低于1 900℃、AlN比例为10%～90%（摩尔分数）时，形成的固溶体将有可能发生旋节分解。在旋节分解区加热SiC-AlN材料至适当的时间，将会出现结构相同但组分不同的分相现象，即组分调幅（compositional modulation），这种组分调幅一般在纳米尺度。

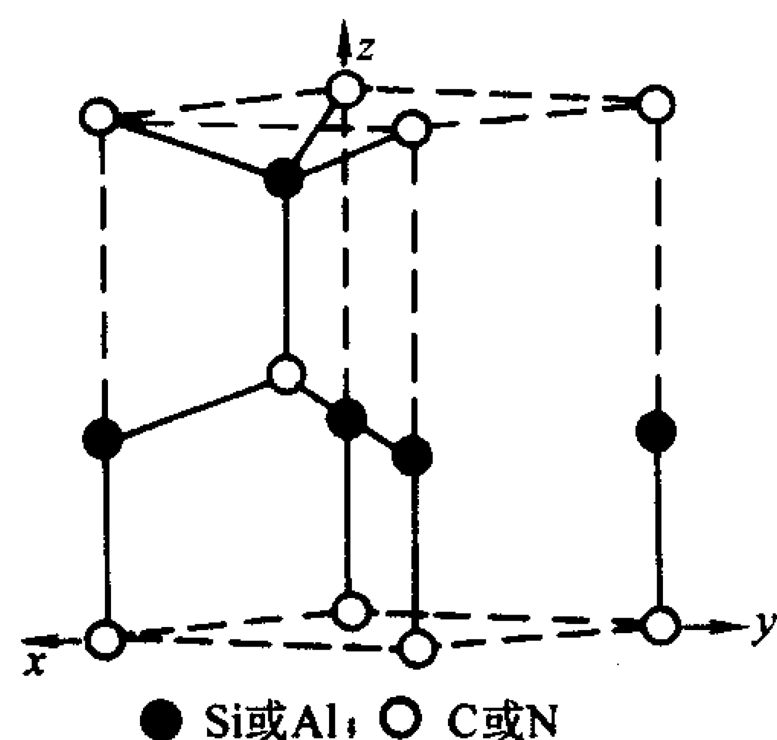


图2.5-19 典型的2H-纤锌矿结构

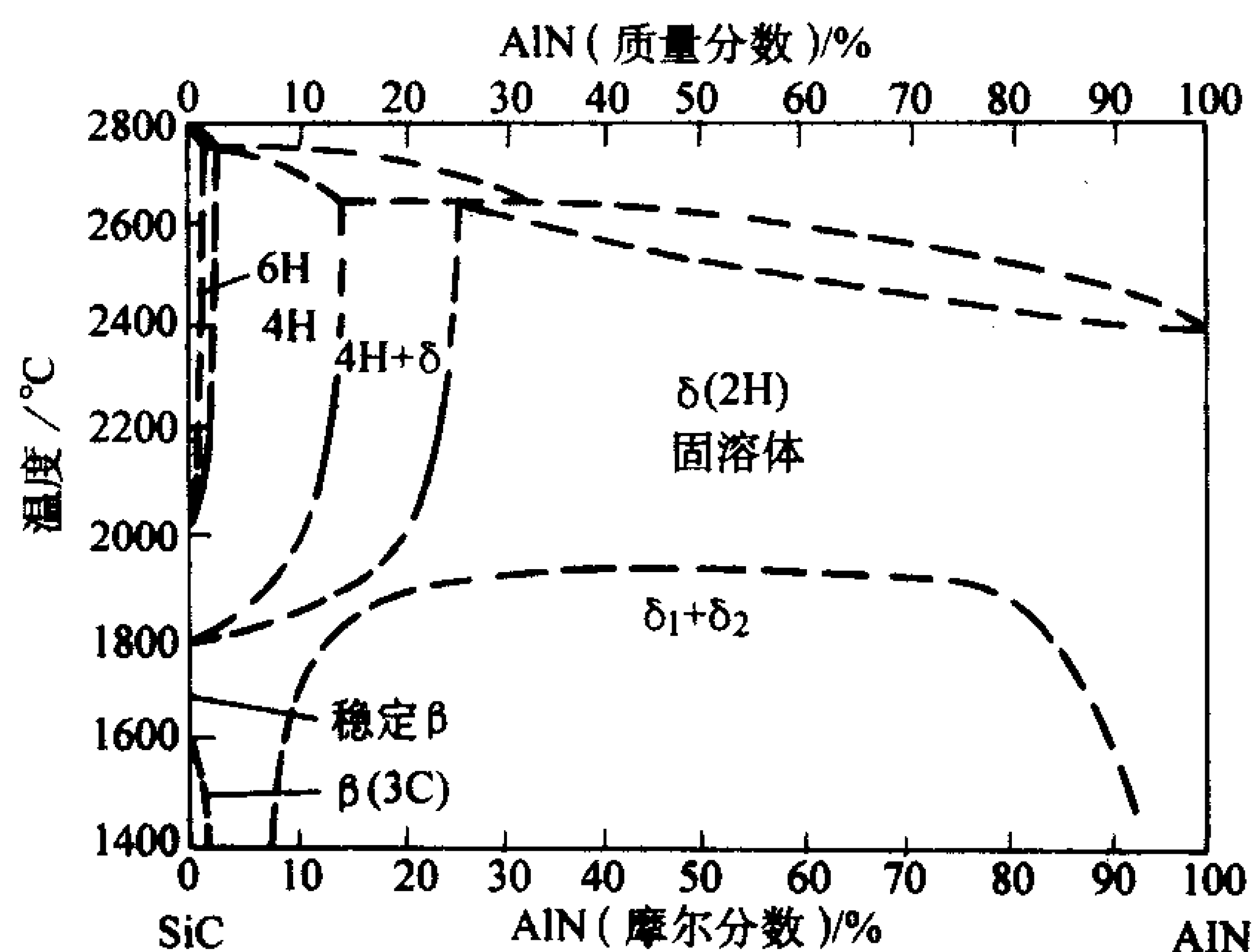


图2.5-20 SiC-AlN相图

由于SiC和AlN之间形成的固溶体存在热导率较低的缺点，为了提高该体系的热导率，近年来也有学者试图制备SiC和AlN之间固溶程度较小的SiC-AlN颗粒复合材料。此外，由于SiC和AlN之间的线胀系数和弹性模量也存在一定程度的差异，也有学者关注SiC-AlN颗粒复合材料的力学性能。

（1）SiC-AlN材料的组成和制备方法

1）SiC-AlN复相粉体制备　主要有两类制备方法：化学反应原位合成SiC-AlN粉体；直接将商业生产的SiC粉体与AlN粉体混合。化学反应原位合成方法的优点是粉体可以混合比较均匀，粉体烧结活性较高。但目前多数学者在研究中采用商业生产的SiC和AlN粉体通过适合的混合工艺制备SiC-AlN复相粉体。

SiC-AlN固溶体的烧结方法包括常压烧结、热等静压烧结和热压烧结。其中热压烧结最为常用。B是SiC-AlN有效的烧结助剂，除B外，一些氧化物如MgO、CaO、Y_2O_3也可用作烧结助剂，其中Y_2O_3对SiC-AlN致密化最为有效。

SiC-AlN的无压烧结一般在2 050～2 300℃、Ar气氛下完成。具体烧结温度和保温时间取决于SiC-AlN的组分比情况。无压烧结的主要工艺因素包括组分、粒度、温度、时间、气氛、升降温速率等。升温速率影响晶粒生长和致密化过程，降温速率影响内部残余应力。当AlN含量比较低时，可能存在SiC的多型体，尤其需要控制降温速率。当AlN含量高时，由于体系中主体是2H等轴结构，降温速率对材料影响不大。合理的温度制度有利于致密化并且可以避免晶粒过度长大。总体而言，无压烧结制备SiC-AlN固溶体需要满足两个条件：烧结温度≥2 250℃；AlN含量≥25%（摩尔分数），此时可以获得2H-纤锌矿结构。SiC含量大于75%（摩尔分数）的样品要获得2H-纤锌矿结构的固溶体则需要更高的处理温度。TEM分析结果表明，这一类样品由富含AlN的大颗粒和富含SiC的小颗粒构成，其中富含SiC的颗粒仅含有极少量的AlN。这表明SiC向AlN的扩散速率比AlN向SiC的扩散速率高。

热等静压的优点是试样受压均匀，从而使得SiC-AlN样品在性能和结构上没有取向性，材料性能更加理想。由于热等静压的高温高压作用，可以制备SiC与AlN为任意比例的SiC-AlN材料。

热压烧结是制备SiC-AlN的最为普遍的一种方法。热压参数，如温度、压力、保温时间、气氛等，因原料粉体、组成情况以及制备材料的目的不同而有所不同。

SiC-AlN体系热压烧结的早期研究主要关注SiC-AlN体系的工艺－结构－物相－性能之间的相互关系。当前主要集中在研究SiC-AlN系统的高温力学性能、电学性能、疲劳实验和可靠性研究等。

一般而言，SiC-AlN的显微结构与SiC含量有直接关系。SiC含量增大，长轴状晶粒比例增加。SiC-AlN固溶体的相组成依赖于AlN含量，系列研究指出，在AlN含量低于25%（摩尔分数）情况下，要获得完全共溶的SiC-AlN固溶体非常困难。当AlN含量大于25%（摩尔分数）时，在适合的工艺条件下，可以获得均一单相2H－纤锌矿结构的SiC-AlN固溶体。

热压烧结过程中，最佳晶粒大小可以通过选择适合的烧结温度来得到。2 100℃以下热压的SiC-AlN晶粒大小为双峰分布。AlN含量为20%～80%（摩尔分数）时，在更高温度下，如2 300℃可以获得均一的显微结构和化学组成。

热压之前将粉料冷等静压制成坯体可减少孔隙率和增加颗粒接触面积，而且有助于在较低温度下热压，减弱晶粒生长，从而获得较为精细的显微结构。

2）SiC-AlN复合材料的旋节分解及其对性能的影响　SiC-AlN体系的相图（见图2.5-20）显示该系统存在一个旋节分解区域，其中AlN含量约为10%～90%（摩尔分数），温度低于2 000℃。在低于2 000℃的条件下对组分处于旋节分解区的SiC-AlN固溶体进行一定时间的热处理，样品中发生分相并产生条纹状调制结构。Lee和Wei报道，无压烧结的50%（摩尔分数）SiC-AlN固溶体在1 860℃、N_2气氛下热处理后获得的调制结构周期尺寸约为50 nm。该调制结构被认为是由SiC-AlN固溶体的旋节分解所致。

Rafaniello等观察到SiC-AlN固溶体经热处理后，富含SiC的相和富含AlN的相分别在三角晶界偏析。Kuo等在1 600～1 900℃之间将热压烧结的SiC-AlN固溶体热处理，在带轴方向观察到了条纹状的调制结构。相对于1 900℃热处理56 h的样品而言，1 620℃热处理320 h的样品的电子衍射出现了明显的卫星斑点。这说明经1 620℃热处理的样品具有更大的不互溶区域和组分调幅。

Lubis等研究了SiC-AlN固溶体经热处理后的力学性能。研究没有发现热处理前后的样品在显微硬度和断裂韧度之间的差别。抗弯强度也没有显著的差别，但是热处理后的样品抗弯强度的偏差要小一些，表明热处理后整个样品的力学性能更加均匀。纳米尺度的偏析相未能显著改善材料的力学性能。但是据Miura等报道，无压烧结的SiC-AlN固溶体热处

理后旋节分解产生的纳米相对材料起增韧作用。

3）SiC-AlN 颗粒复合材料的制备　如前所述，对于 SiC-AlN 体系，为提高材料的力学性能，SiC 和 AlN 两者之间形成固溶体是一种有效的途径。但是也有少数学者制备了 SiC-AlN 颗粒复合材料（这里的颗粒复合材料含义为 SiC 与 AlN 相互扩散较弱的体系），其力学性能也得到一定程度的改善。制备 SiC-AlN 颗粒复合材料有时不仅仅是为了改善力学性能，如要求 SiC-AlN 的热导率高，那么必须降低 SiC-AlN 固溶体的生成量。

Ruh 等以 β-SiC 和 2H-AlN 为原料，在 1 700～2 200℃之间、35 MPa 的压力下，详细研究了制备 SiC-AlN 颗粒复合材料的可能性。在较低温度下烧结的材料基本上由 SiC 颗粒和 AlN 颗粒组成，SiC 和 AlN 之间的相互扩散比较轻微；而在高温下制备的 SiC 和 AlN 材料相互扩散严重，形成了固溶体。低温下制备的 SiC-AlN，其热导率明显高于高温下制备的材料。Ruh 等报道了 SiC-AlN 颗粒复合材料的弹性性质，发现该复合材料的弹性模量是 SiC 或 AlN 含量的线性函数，测量值仅比理论值低 10%左右。

Huang 等通过制备含较大粒径 SiC 粉体的 SiC-AlN 复合材料，发现对于较大粒径的 SiC（6 μm）而言，即使热压温度高达 2 250℃（压力 24.5 MPa），材料中也未生成 SiC-AlN 固溶体，说明 SiC 颗粒的比表面对是否生成固溶体有较大的影响。通过对该体系力学性能的研究发现，SiC-AlN 复合材料的抗弯强度比单相 AlN 材料的高，如果 SiC 和 AlN 之间有较充分的界面反应，效果更加明显。研究认为，因为两者之间有较好的界面反应，载荷转移机制可以使 SiC 更有效地增强 AlN。由于 AlN 的多型体转变，在较高热压温度下，延长保温时间会降低强度。增加热压温度和时间导致盘状 AlN 多型体的出现，阻碍了裂纹扩展，提高了材料的断裂韧度。但是另一方面，如果 AlN 和 SiC 之间存在较强的界面反应，又会使断裂韧度降低，原因在于强界面不能使裂纹偏转，从而在一定程度上降低了断裂韧度。

Pan 等研究了 AlN 弥散的 SiC 基颗粒复合材料的力学性能和显微结构。在 1 950℃、40 MPa 将 SiC-AlN 混合物热压，得到了 SiC-AlN 颗粒复合材料。较大粒径的 AlN 分散在较小粒径的 SiC 基体中（见图 2.5-21）。显微结构分析显示，在 SiC 颗粒的表面形成了一层 SiC-AlN 固溶体。材料的断裂韧度较单相 SiC 材料有显著提高。增韧机制被认为是由于 SiC 和 AlN 之间的残余应力而引起的裂纹偏转。

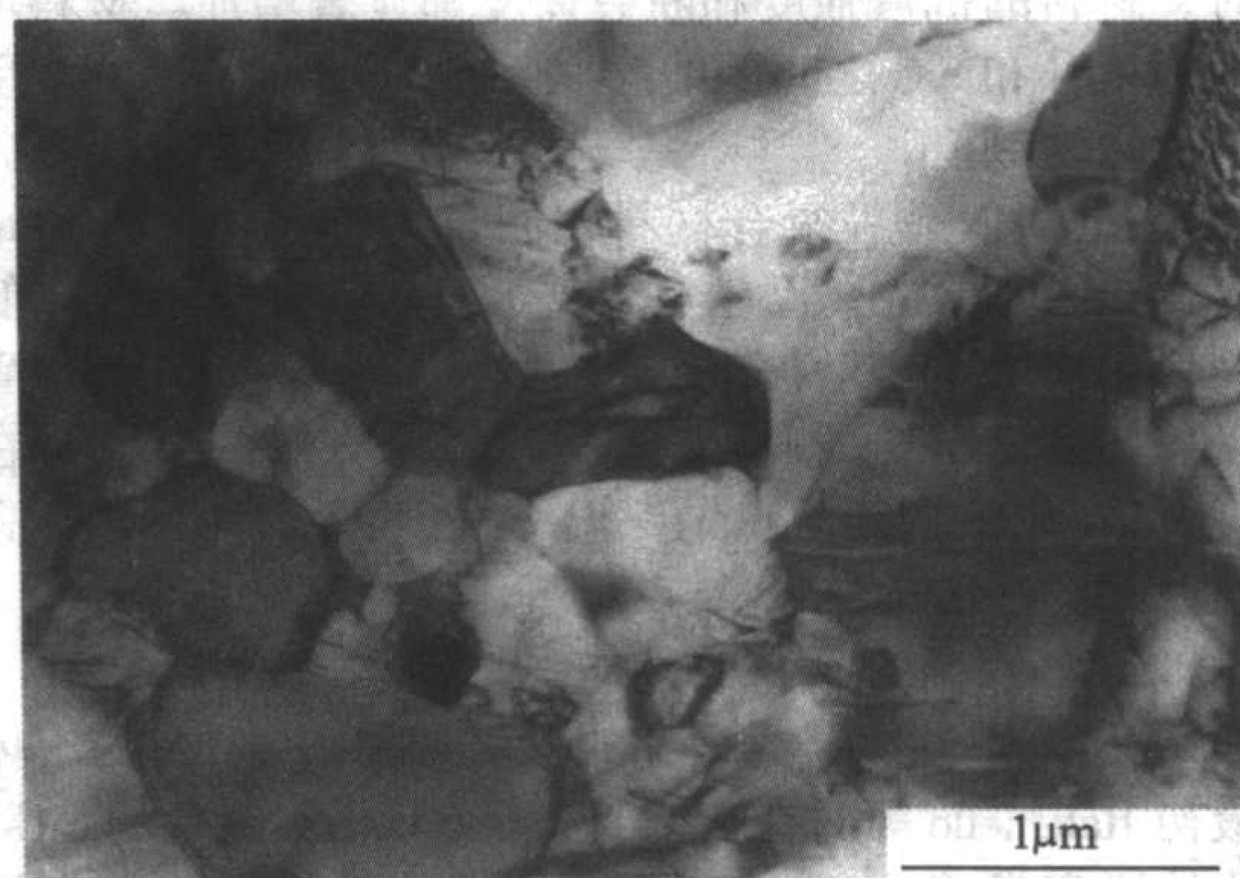
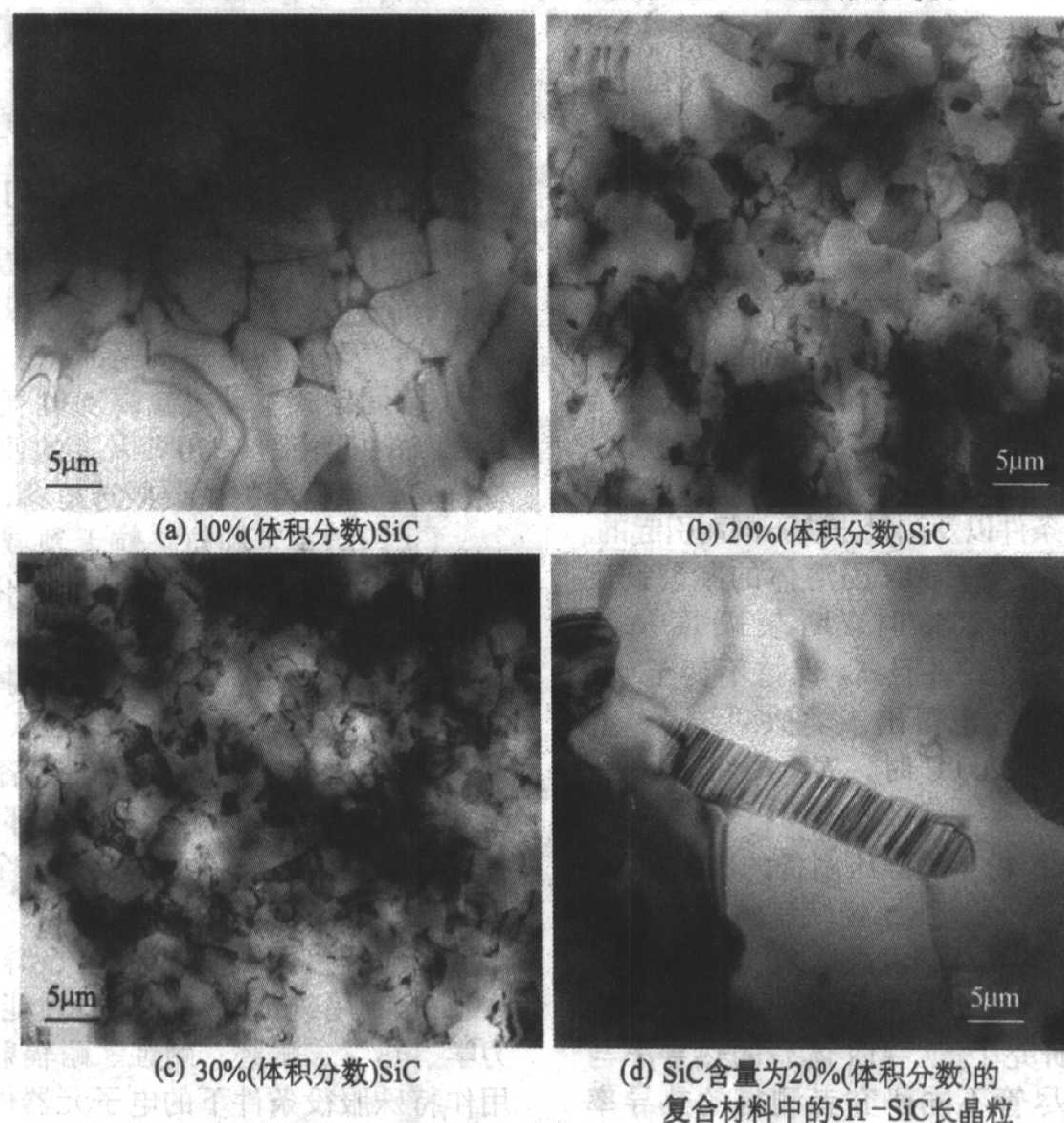


图 2.5-21　Pan 等制备的 SiC-AlN 颗粒复合材料的典型透射电镜形貌图

Jiang 等研究了 SiC 晶须增强的 AlN 复合材料，SiC 晶须含量为 10%～30%（质量分数）。研究发现，复合材料的力学性能（断裂韧度和抗弯强度）随 SiC 晶须含量的增加而提高。烧结助剂 Y_2O_3 影响材料的密度，也影响材料的力学性能。在 SiC 晶须含量为 20%（质量分数）、Y_2O_3 含量为 8%（质量分数）时，材料的抗弯强度达520 MPa。XRD 没有发现 SiC 和 AlN 有明显的固溶体生成，但是 TEM 发现两者之间存在部分反应的界面。

Tangen 等采用 Al_2O_3-Y_2O_3（2%，质量分数）为烧结助剂在1 870℃ 下无压烧结制备了 AlN 基的 SiC-AlN（0～30% SiC，体积分数）复合材料。如图 2.5-22 所示为不同组分样品的典型 TEM 显微形貌。



(a) 10%(体积分数)SiC　(b) 20%(体积分数)SiC　(c) 30%(体积分数)SiC　(d) SiC含量为20%(体积分数)的复合材料中的5H-SiC长晶粒

图 2.5-22　Tangen 等采用无压烧结制备的 AlN 基 SiC-AlN 复合材料，图中颜色较黑的晶粒是 SiC

TEM和EDS分析显示，1 870℃时，SiC在AlN内的溶解度为10%～15%（体积分数）。当SiC含量小于10%（体积分数）时，由于形成了SiC-AlN固溶体，材料的抗弯强度和断裂韧度均有所下降。当SiC含量高于10%（体积分数）时，烧结形成的是颗粒复合材料，SiC颗粒在AlN晶界作为钉扎中心，限制了AlN的晶粒生长。尤其当SiC含量达20%（体积分数）时，材料的抗弯强度和断裂韧度都显著增加。材料增韧的机理为AlN和SiC之间的线膨胀系数和弹性模量失配引起的残余应力增韧。

由于SiC-AlN颗粒复合材料在制备过程中不可避免地形成或多或少的SiC-AlN固溶体，导致材料的热导率降低较多。马里兰大学使用微波烧结的方法，制备了SiC-AlN固溶体含量较低的SiC-AlN颗粒复合材料。该方法的要点是在较低温度（1 740～1 780℃）先保温一段时间，然后再升高到较高温度（约2 000℃）烧结。

(2) SiC-AlN复合材料的性能

SiC-AlN体系性能研究得比较系统的是SiC-AlN固溶体体系。最初Rafaniello等对在1 950～2 030℃热压制备的SiC-AlN固溶体的研究发现，SiC-AlN固溶体的弹性模量和初始原料中AlN的含量近似成线性关系。但是后来研究认为Rafaniello等的样品可能不是比较均匀的固溶体，而应当接近于SiC和AlN的颗粒复合材料。Ruh等详细研究了固溶体的室温弹性模量。首先确定了气孔对于SiC和AlN弹性模量的影响。然后将固溶体和复合材料的弹性模量按完全致密的材料进行了校正，结果如图2.5-23所示，并同复合材料的混合法则计算值进行了比较。两相复合材料的弹性模量比固溶体的弹性模量和混合法则计算值都要低。

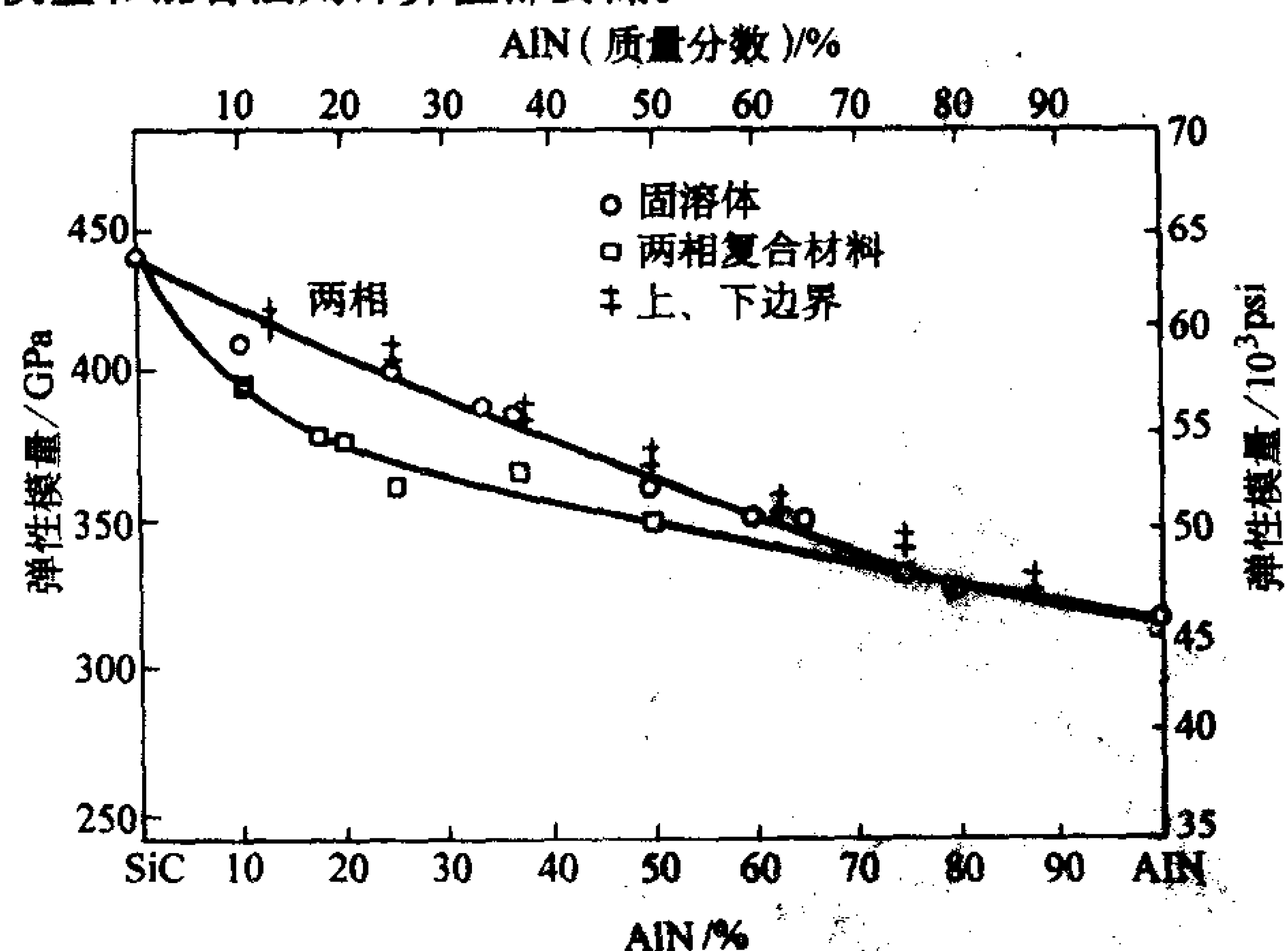


图2.5-23　SiC-AlN复合材料的弹性模量

图2.5-24给出了三个不同研究的显微硬度测量值。测量值的差异可能是由于样品的制备条件以及测量方法不同而引起的。

Rafaniello等采用压痕法测量SiC-AlN固溶体的断裂韧度K_{IC}，发现当AlN含量增加到20%时，断裂韧度从约4.5 MPa·m$^{1/2}$降低至约3 MPa·m$^{1/2}$，并且K_{IC}保持不变至AlN含量增至95%。Shimada等的研究也得出了类似的结论，并且发现当温度从室温升至1 200℃时，K_{IC}大约下降了0.5 MPa·m$^{1/2}$。

Li等采用商业SiC粉和AlN粉热等静压制备的SiC-AlN的抗弯强度可达1 000 MPa。Chen等通过热压烧结制备的SiC-AlN在AlN含量为5%（体积分数）时抗弯强度高达1 131 MPa。

SiC-AlN固溶体从室温到800℃的线膨胀系数与AlN的含量近似成线性关系。有些学者研究了SiC-AlN体系的热导率与成分的关系（见图2.5-25），尽管不同研究者测得的热导率的绝对值有些差异，但是普遍的结果是固溶体/混合物的热导率要低于单相SiC或单相AlN的热导率。

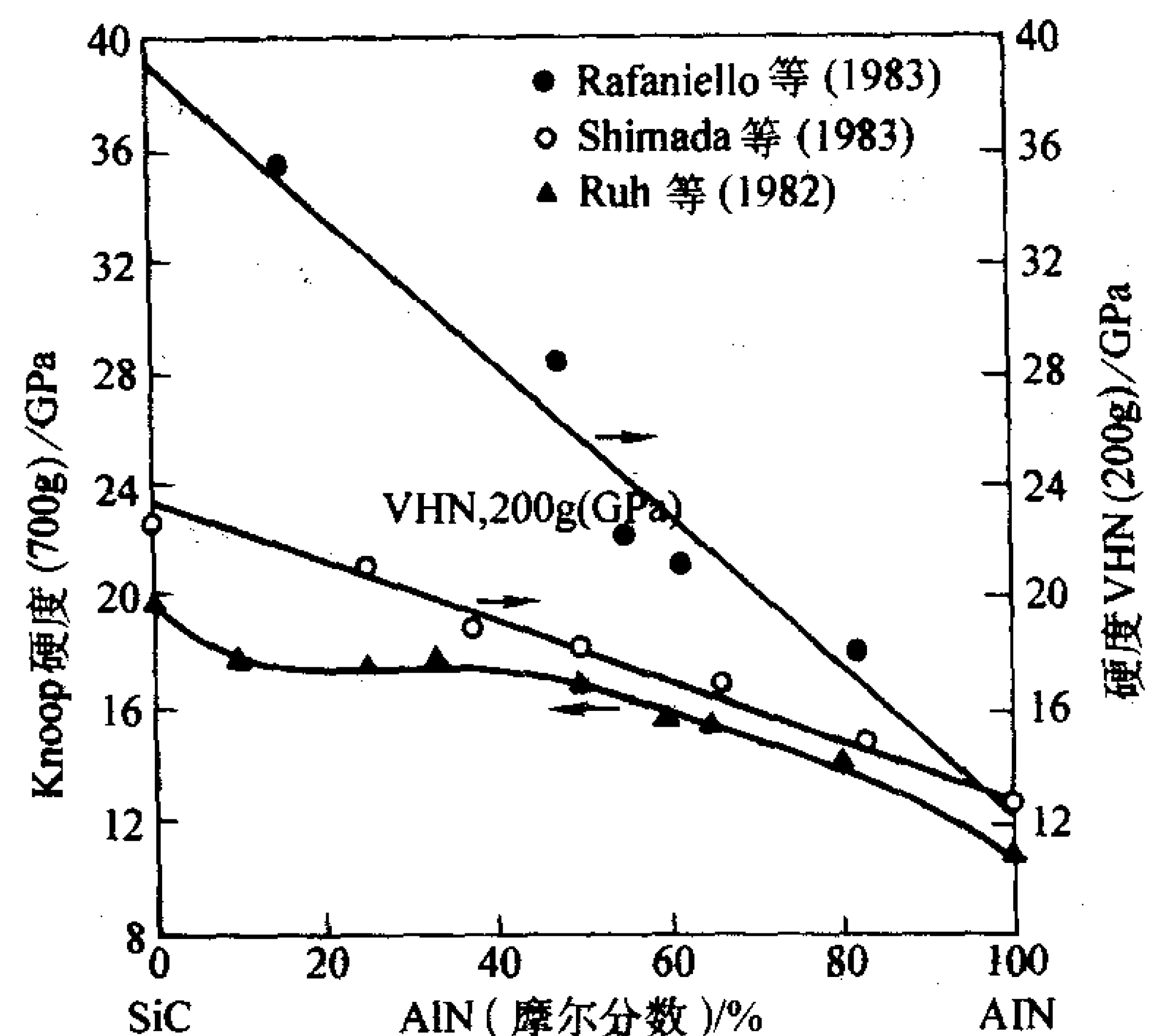


图2.5-24　SiC-AlN固溶体显微硬度和组分的关系

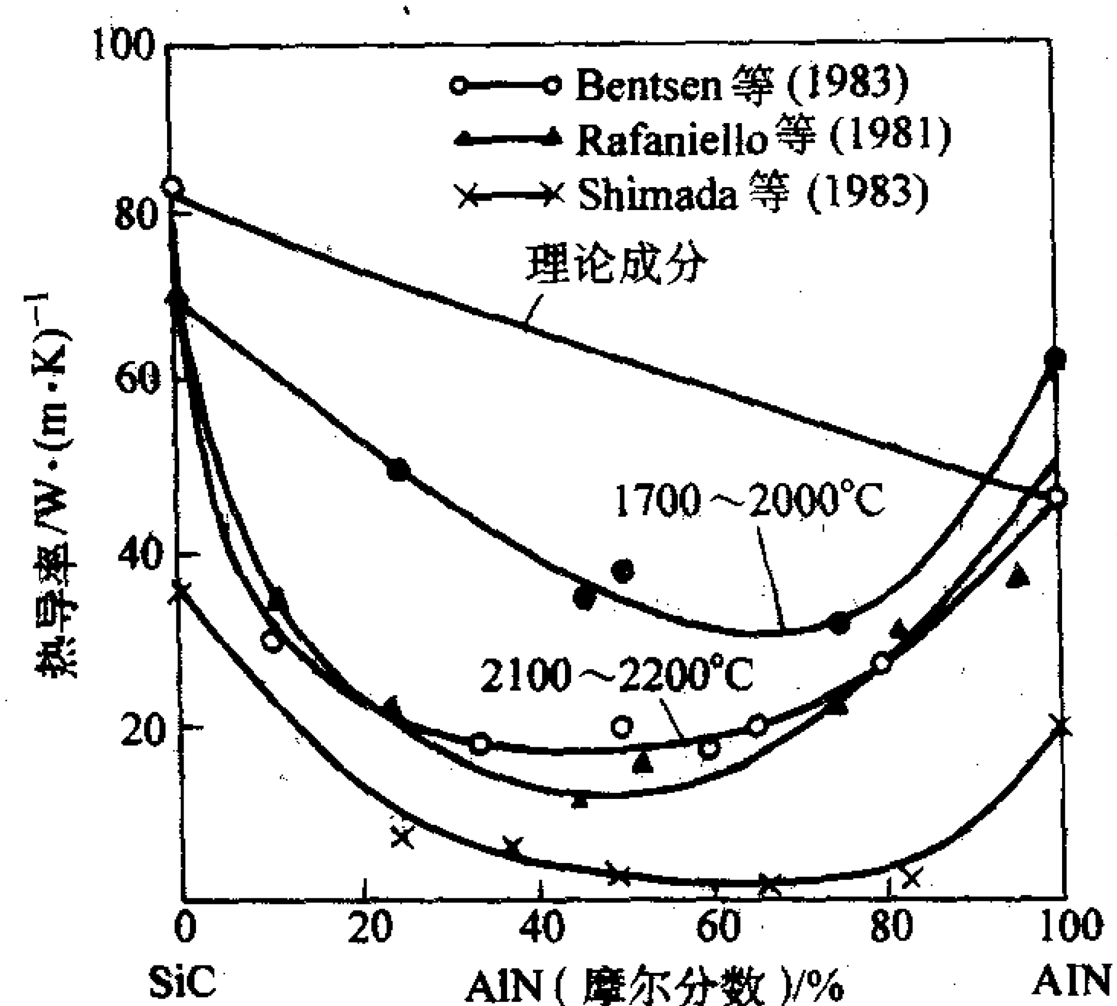


图2.5-25　SiC-AlN固溶体热导率和成分的关系

由于SiC-AlN本身优异的力学性能，近年来高热导率SiC-AlN复合材料的制备又取得了一定进展，加之复合材料中的SiC组分具有可吸收微波的特点，SiC-AlN在工程上一个比较重要的应用是作为微波吸收材料。

1.8　碳化硅及其复合材料的应用

在当前或未来一段时间内，碳化物陶瓷的主要应用领域包括：

① 汽车发动机用陶瓷部件；

② 固定式发动机或高温燃气轮机用陶瓷部件　碳化硅可以长时间耐受1 370℃以上的使用温度，是高温燃气轮机燃烧室、喷嘴等的主要候选材料；

③ 国防军工和航空航天领域　该领域往往要求材料具有耐高温、耐烧蚀、耐磨、轻量化、吸波等性能特点，而碳化硅材料恰好集以上特点于一身，因此，在国防军工和航空航天领域，碳化硅陶瓷材料将发挥越来越重要的作用。

④ 现代工业部门

a) 机械工业：陶瓷轴承、陶瓷切削刀具、陶瓷喷砂嘴等。

b) 冶金工业：铸造用陶瓷部件，如模具、冒口、柱管、加热保护管、热电偶保护管等；金属成形工具，如拉管、弯管，金属丝、棒、板材的卷、滚、轧等工具和挤压模具；钎焊和定位焊接用的安置、定位和衬垫陶瓷部件。

c) 利用碳化硅陶瓷的电性能可调和碳化硅陶瓷优秀的力学、热学、耐磨、耐蚀、耐辐射等特点，碳化硅陶瓷亦可用作特殊服役条件下的电子元器件。

碳化硅陶瓷在以上领域的应用将越来越广泛。在结构陶瓷材料中，碳化硅的市场占有率目前列第二位，是仅次于

Al_2O_3 的重要先进结构陶瓷材料。尽管碳化硅陶瓷的成本比氧化铝陶瓷高，而其力学性能如断裂韧度则相对于氮化硅低，但碳化硅陶瓷具有一系列优秀的综合性能，如有比 Al_2O_3 和 Si_3N_4 更高的硬度、更优良的高温性能和更好的耐磨性能。同时，碳化硅的热导率非常高，线胀系数很低，耐磨耐腐蚀性能、化学稳定性能优异，而且导电性能在较大范围内可调。各种不同烧结助剂的加入，可以对这些性能进行适当调整，根据使用条件和性能要求的不同，重点改进和增强某一侧面的性能。表 2.5-11 详细列出了碳化硅陶瓷的主要应用领域。

表 2.5-11　先进碳化硅陶瓷材料的主要应用领域

应用领域	应用环境	用　途	性能特点
石油工业	高温、高压（液）研磨性物质	喷嘴、轴承、密封、阀片	耐磨，导热
微电子工业	大功率散热	封装材料、基片	高热导率，高绝缘
化学工业	强酸（HNO_3、H_2SO_4、HCl）、强碱（NaOH）、高温氧化	密封、轴承、轴套、泵部件、热交换器、气化管道、热电偶保护管	耐磨损，耐腐蚀，气密性，高温耐腐蚀性
机械	研磨、滑动、旋转	内衬、泵零件、喷砂嘴、轴承、阀	耐磨损，耐腐蚀，高强度，高硬度，低摩擦因数
汽车、发电	燃烧（发动机、发电机）	燃烧室部件、涡轮增压器	高温强度好，摩擦性好，耐高温腐蚀
航空航天	燃烧，高温、大流量气流冲刷	涡轮叶片，燃气轮机动、静叶片，火箭喷嘴	高温性能好，低惯性负荷，耐热冲击
空间光学	振动，空间环境	空间光学系统（CCD相机）反射镜	低密度，高比刚度，高热导率
激光	高温、大功率	反射镜	高比刚度，高导热，高温稳定
喷砂器	高温研削	喷嘴	耐磨损
造纸工业	纸浆、纸浆废液（50% NaOH）	密封、套管、轴承衬垫	耐腐蚀，耐磨损，低摩擦因数
钢铁工业	高温气体、金属液体	热电偶保护管、辐射管、热交换器、燃烧嘴	耐高温，耐腐蚀，气密性
矿业	研削	管道内衬、泵部件	耐磨损
原子能	含硼高温水	密封、轴套	耐放射性
其他	高温金属加工	拉丝、成形模具	耐磨损，耐腐蚀

2　碳化硼陶瓷

碳化硼（B_4C）是于 19 世纪中叶从制备金属硼化物的副产品中发现的。而有关硼化物的比较系统的研究直到 20 世纪 30 年代才真正开始。碳化硼的化学组成十分复杂，可以从较低的 B/C 摩尔比一直到形成 $B_{51}C$。1934 年，Ridgeway 提出将碳化硼以化学式 B_4C 定义，但到目前为止对此仍有争论。

2.1　碳化硼的结晶形态和晶体结构

碳化硼（B_4C）的结构可以用菱方六面体点阵来描述。菱方六面体的顶角沿空间对角线方向由规则的硼二十面体（见图 2.5-26）组成，属于 $R\bar{3}m$ 空间群，如图 2.5-27 所示。在每一个晶胞中含有 15 个原子，包含 12 个二十面体位置。在线型链 c 轴（最长对角线）方向有 3 个原子位置，在这些位置，C 原子易取代 B 原子而形成 $B_{12}C_3$，亦即严格按化学计量比的 B_4C。此时，线型链上 3 个原子为 C-C-C 排列。如果线型链上 C 取代 2 个 B 原子，则形成 $B_{13}C_2$。但一系列研究指出，对于 B_4C（$B_{12}C_3$）而言，线型链上的 3 个原子并不一定是 C-C-C 排列，而可能是 C-B-C 排列。此时，B_4C（$B_{12}C_3$）事实上是由相互间以 $B_{11}C$ 组成的二十面体群以及线型 c 轴 C-B-C 链组成。由于 C 原子可以取代 B 二十面体上和 c 轴线型链上的 B 原子，使得碳化硼化合物的均相区为 $B_{4.0}C$ ~ $B_{10.5}C$，亦即碳化硼中 C 的含量范围为 8.82% ~ 20.0%（原子分数）。

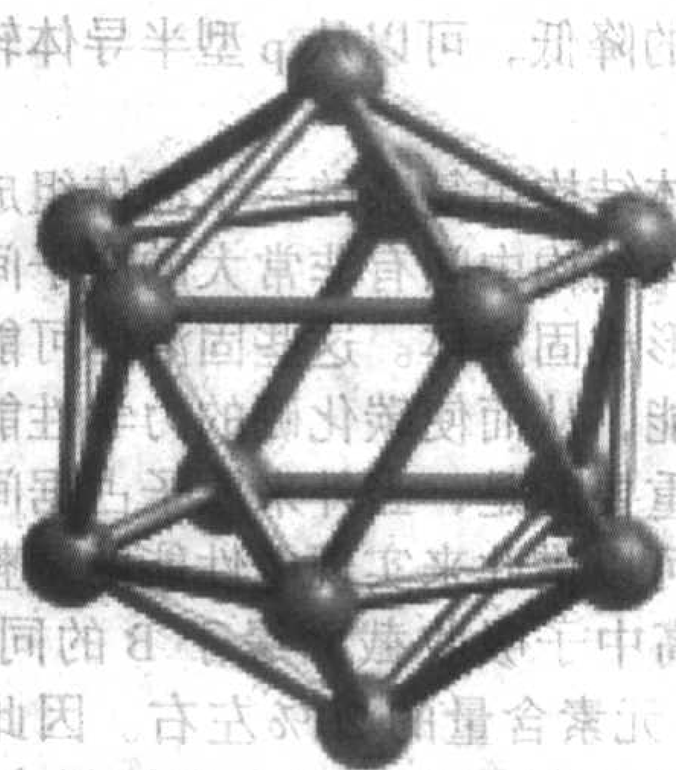
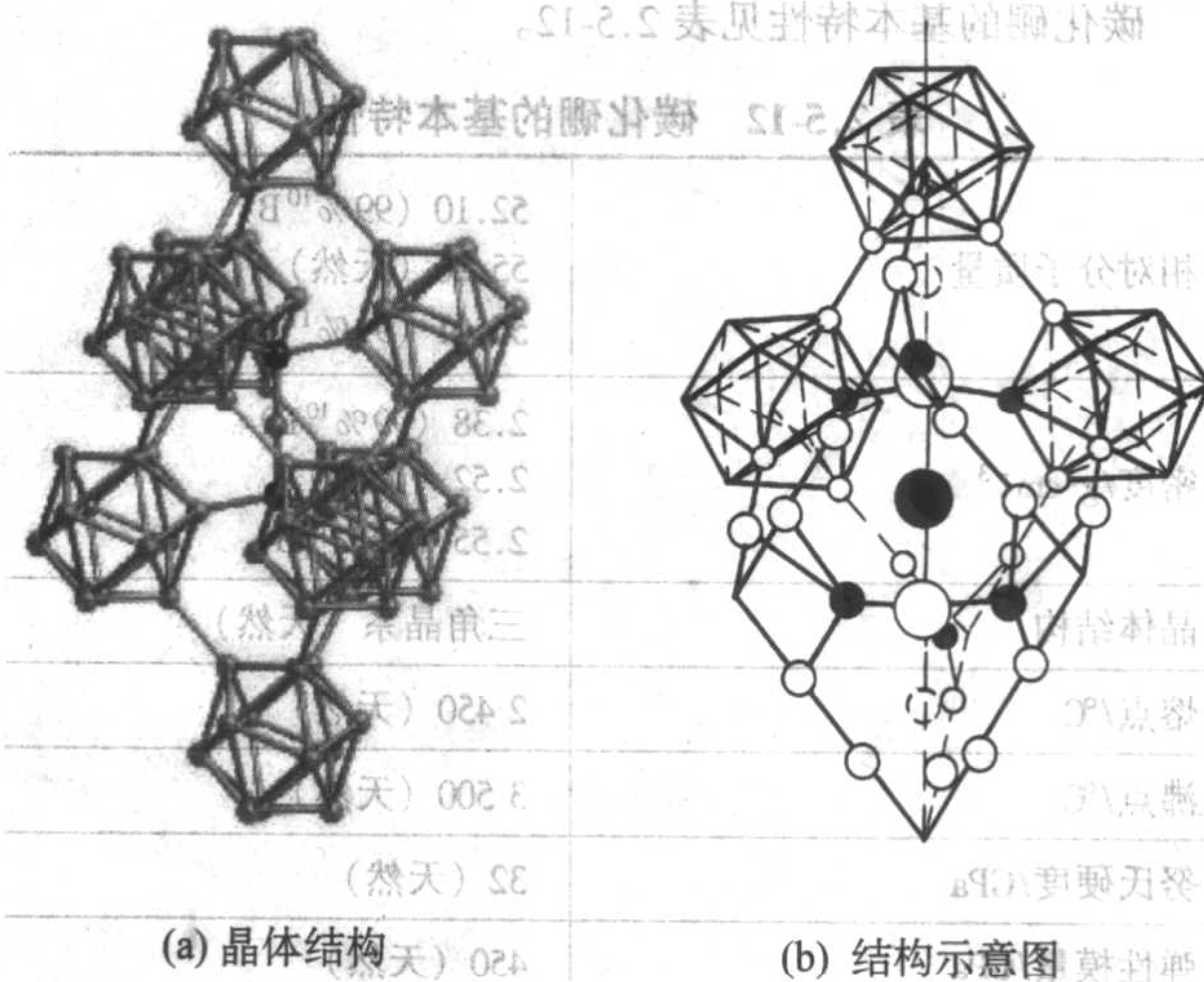


图 2.5-26　硼二十面体结构图



(a) 晶体结构　　(b) 结构示意图

图 2.5-27　碳化硼的晶体结构

现在一般认为碳化硼只有一种二元相，其组成为 $B_{13}C_{2\pm x}$，如上一节所介绍，C 的均相范围为 8.82% ~ 20.0%（原子分数）。该二元相最终在 2 450℃、C 含量为 18.5%（原子分数）时熔化，如图 2.5-28 所示。Schwetz 和 Karduck 用微探针方法对 B-C 二元系进行低共溶点分析指出，熔融碳化硼与石墨平衡时，最大 C 含量仅为 19.2%（原子分数），对应碳化硼组成为 $B_{4.3}C$，而不是 B_4C。此低共溶点为 (2 375 ± 5)℃，对应的 C 含量为 29%（原子分数）。Lukas 在此之前（1990）的热力学计算结果也预先指出了这一点。

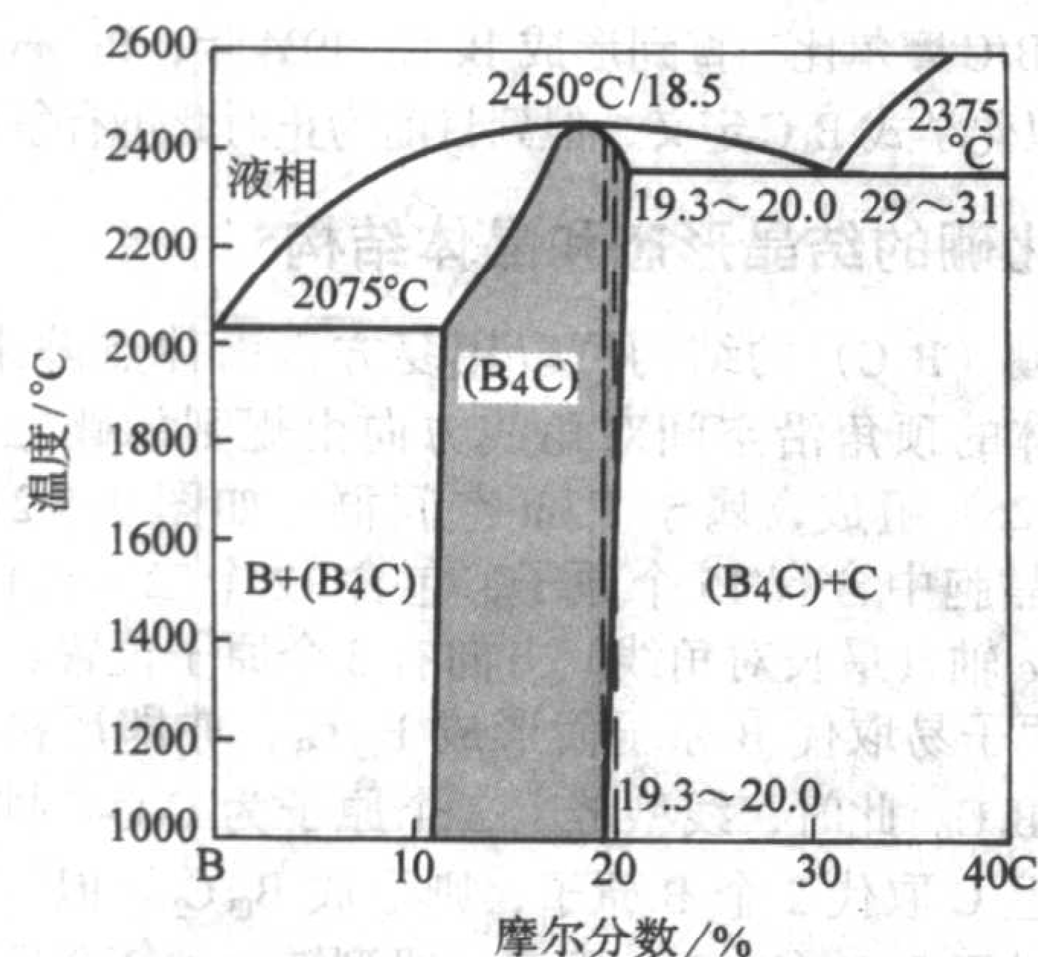


图 2.5-28 B-C二元体系相图

2.2 碳化硼基本特性

碳化硼陶瓷具有低密度、高硬度、高模量、高热导率[30~90 W/(m·K)]、高熔点、优良的耐磨性等优点，并具有较高的抗弯强度和断裂韧度。同时，B_4C还是一种半导体材料，随C含量的降低，可以从p型半导体转化为n型半导体。

碳化硼的晶体结构由复杂的二十面体组成的三维网络结构构成，二十面体结构中间有非常大的原子间隙，可以容纳其他外来原子而形成固溶体。这些固溶体可能会展现出与纯碳化硼不同的性能，从而使碳化硼的力学性能可能在一定范围内变化。尤其重要的是，当外来原子占据间隙以后，电性能会随之改变，可以借此来实现电性能的调整。

B化合物的高中子吸收截面缘于B的同位素^{10}B，在自然界中，^{10}B占B元素含量的20%左右。因此，要提高硼化物的中子吸收和抗辐射能力，只有直接提高材料中的B含量。

碳化硼的基本特性见表2.5-12。

表 2.5-12 碳化硼的基本特性

相对分子质量	52.10 (99% ^{10}B) 55.26 (天然) 56.01 (99% ^{11}B)
密度/g·cm^{-3}	2.38 (99% ^{10}B) 2.52 (天然) 2.55 (99% ^{11}B)
晶体结构	三角晶系 (天然)
熔点/℃	2 450 (天然)
沸点/℃	3 500 (天然)
努氏硬度/GPa	32 (天然)
弹性模量/GPa	450 (天然)
线胀系数/10^{-6}K^{-1}	5.0 (天然)
质量热容/J·(kg·K)$^{-1}$	17 191
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	30~42
中子吸收截面/bapn	600
电阻率/Ω·cm	0.1~10
泊松比	0.17
热震系数	130
连续使用温度/℃	600~800

B_4C的热学、力学性能会由于烧结工艺和烧结助剂的不同有较大变化。比如Ceradyne's Ceralloy公司生产的牌号为Ceralloy® 546-3E的热压B_4C陶瓷，其热导率高达90 W/(m·K)。B_4C的泊松比的变化范围为0.16~0.21。表2.5-13列出了热压烧结的纯碳化硼和以C为烧结助剂的无压烧结碳化硼的力学性能。碳化硼陶瓷还有一定的抗化学腐蚀和高温金属溶液侵蚀性能，见表2.5-14。

表 2.5-13 热压烧结纯碳化硼和以C为烧结助剂的无压烧结碳化硼的力学性能

性 能	烧结工艺和烧结助剂		
	热压烧结 无烧结助剂	无压烧结 1.0% (质量分数)C	无压烧结 3.0% (质量分数)C
气孔率/%	<0.5	<2.0	<2.0
密度/g·cm^{-3}	2.51	2.44	2.46
平均晶粒尺寸/μm	5.0	8.0	7.0
抗弯强度/MPa	480±40	351±40	353±40
断裂韧度/MPa·m$^{1/2}$	3.6±0.3	3.3±0.2	3.2±0.2
弹性模量/GPa	441	390	372
切变模量/GPa	188	166	158
泊松比	0.17	0.17	0.17

表 2.5-14 B_4C的耐化学腐蚀性能

腐蚀介质	耐腐蚀性
浓酸	尚可
稀酸	好
碱	尚可
卤素	尚可
金属 (溶液)	尚可

2.3 碳化硼致密化工艺

碳化硼的共价键分数占90%以上，因此，纯化学计量的碳化硼极难烧结。为实现烧结致密化，首先要求高纯超细的碳化硼原料，尤其是氧含量要尽可能低。没有烧结助剂时，碳化硼本身致密化非常困难，而且，在高温下(>2 200℃)会导致碳化硼晶粒的迅速长大。不用烧结助剂实现致密化的一个成功例子是采用微波烧结。据Katz在1988年报道，用2.45 GHz的微波，在2 000℃、12 min就得到了致密化程度达95%理论密度的碳化硼烧结体。但该方法距制备高致密碳化硼制品还有一段距离。

1）热压烧结B_4C陶瓷 外加压力驱动力有利于B_4C的致密化。单纯B_4C的热压烧结在2 200~2 300℃、20~40 MPa压力和真空或保护气氛条件下完成，保温时间从30 min~2 h，可以获得接近完全致密的B_4C陶瓷。C或SiC是B_4C热压烧结最有效的烧结助剂，在烧结温度为1 900~2 200℃，以C或SiC为烧结助剂可以获得密度为95%理论密度以上的烧结体。

用作B_4C烧结致密化的其他烧结助剂包括B、Al、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Al_4C_3、TiC、TiB等。但是，尽管Al、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cu等烧结助剂有利于获得致密度较高的B_4C烧结体，但金属相的加入在一定程度上会降低B_4C陶瓷的物理和力学性能。有研究指出，B-Si或B-Si-Ti体系也是非常有效的烧结助剂，既可以促进烧结，在B_4C晶粒表面

形成的 SiC 或 TiC 晶界相，又能起到抑制晶界移动和表面滑移的作用，从而阻止晶粒过度生长。

近来，H-W.Kim 等研究指出，用 Al_2O_3 和 ZrO_2 作为烧结助剂，能促进 B_4C 的无压和热压烧结，尤其是热压烧结效果非常好。在高温下（2 000℃左右），Al_2O_3 与 B_4C 发生下述化学反应：



$$6B_4C + Al_2O_3 \rightarrow 2AlB_{12}C_2 + CO_2 + CO$$

$AlB_{12}C_2$ 有助于降低扩散势垒，促进 B_4C 致密化。因此，加入 Al_2O_3 作为烧结助剂以后，B_4C 致密化的改进得益于晶界相 $AlB_{12}C_2$ 的形成。分析结果显示，形成 $AlB_{12}C_2$ 的反应会局限在一定范围内，当 Al_2O_3 加入量高于 5.0%（体积分数）时，XRD 证实制品中有残余的 Al_2O_3，当然，残余的 Al_2O_3 晶界相本身在一定程度上也有利于 B_4C 致密化。以粒径为 1.3 μm 的 B_4C 粉体为原料，以 Al_2O_3、ZrO_2 作为烧结助剂，在 2 000℃、30 MPa 下保温 1 h 获得的 B_4C 烧结体的性能见表 2.5-15，显示出良好的显微硬度、弹性模量、抗弯强度和断裂韧度。但烧结助剂的加入量必须适量，加入过多，不仅对致密化而言没有必要，而且反而可能会导致力学性能下降，如图 2.5-29 ~ 图 2.5-31 所示。图 2.5-32 所示为样品的显微结构，添加烧结助剂后致密化程度明显改进，而且 B_4C 晶粒尺寸均匀，约为 2 ~ 5 μm。

表 2.5-15　Al_2O_3 和 ZrO_2 作为烧结助剂热压烧结 B_4C 的性能

烧结助剂	相对密度/%	硬度/GPa	弹性模量/GPa	抗弯强度/MPa	断裂韧度/$MPa \cdot m^{1/2}$
Al_2O_3	>99.0	35	460	550	3.8
ZrO_2	>99.0	33	440	570	4.1

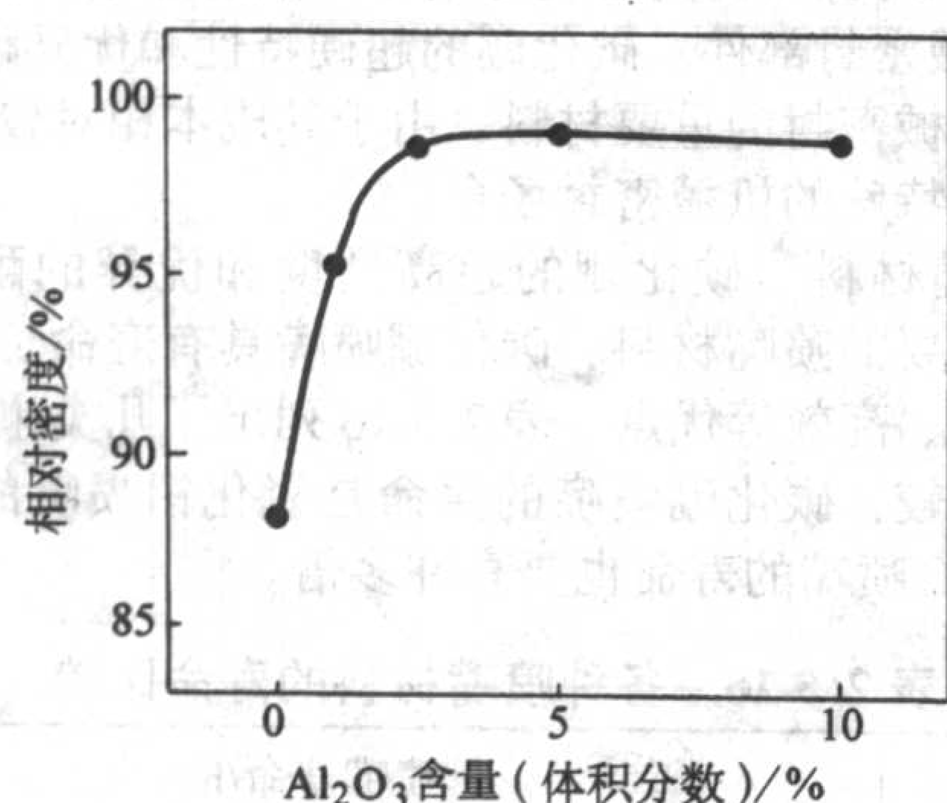


图 2.5-29　以 Al_2O_3 作为烧结助剂热压 B_4C 的致密化曲线

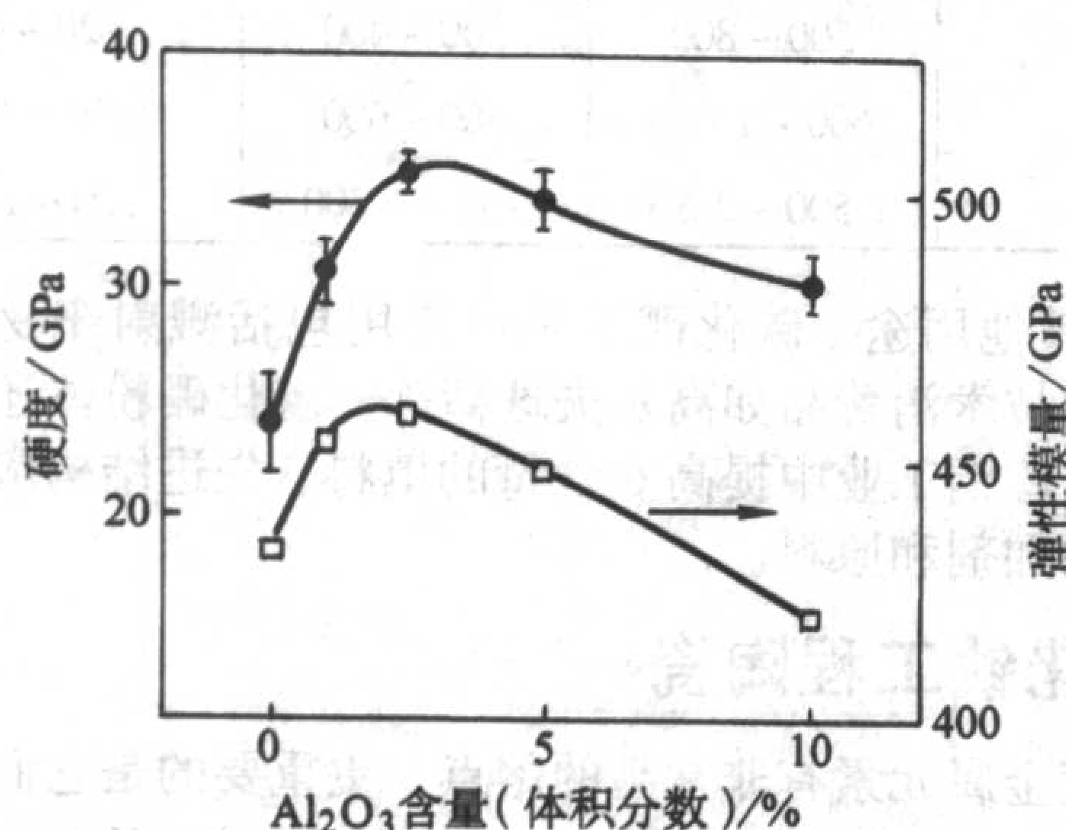


图 2.5-30　以 Al_2O_3 作为烧结助剂热压 B_4C 的硬度和弹性模量

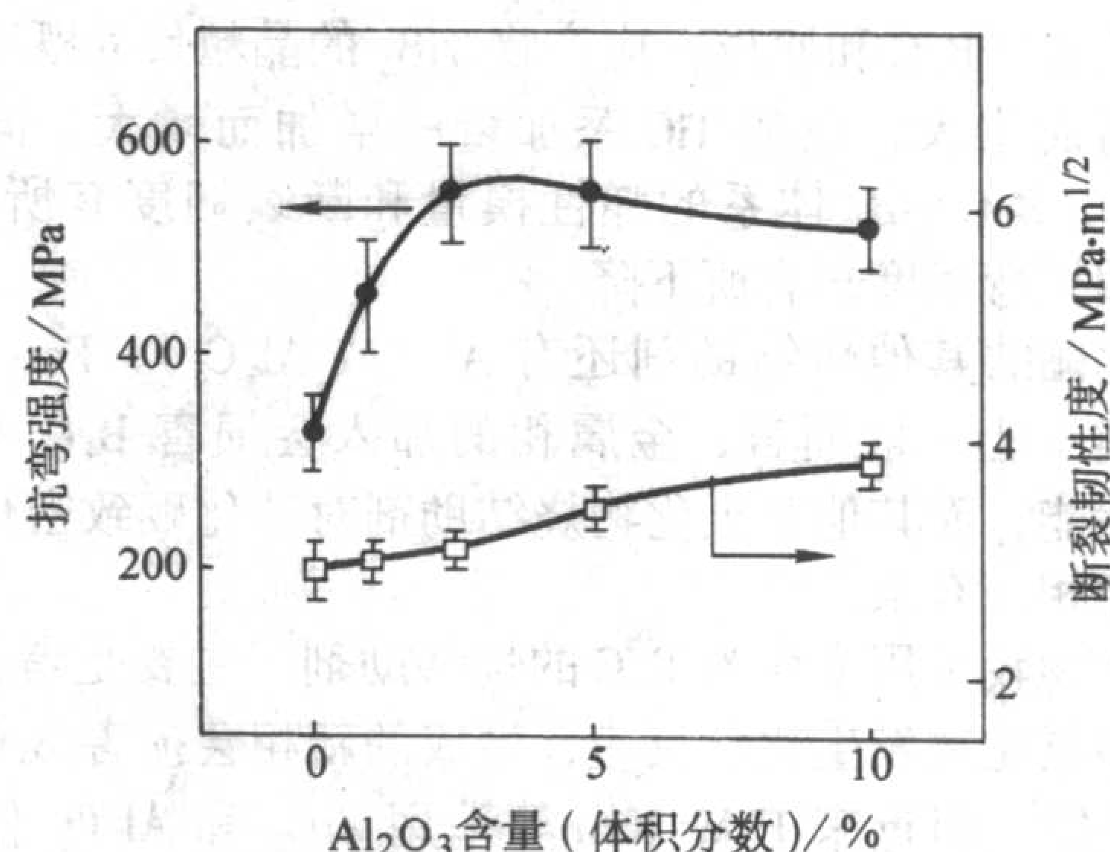
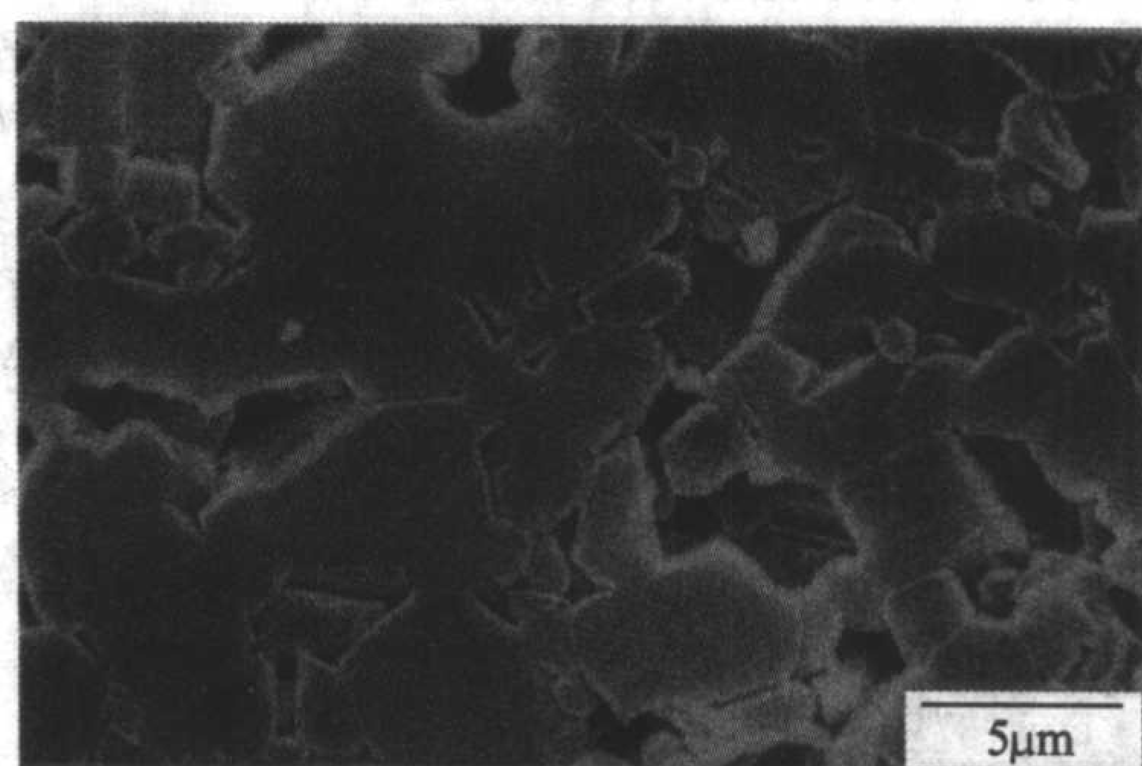
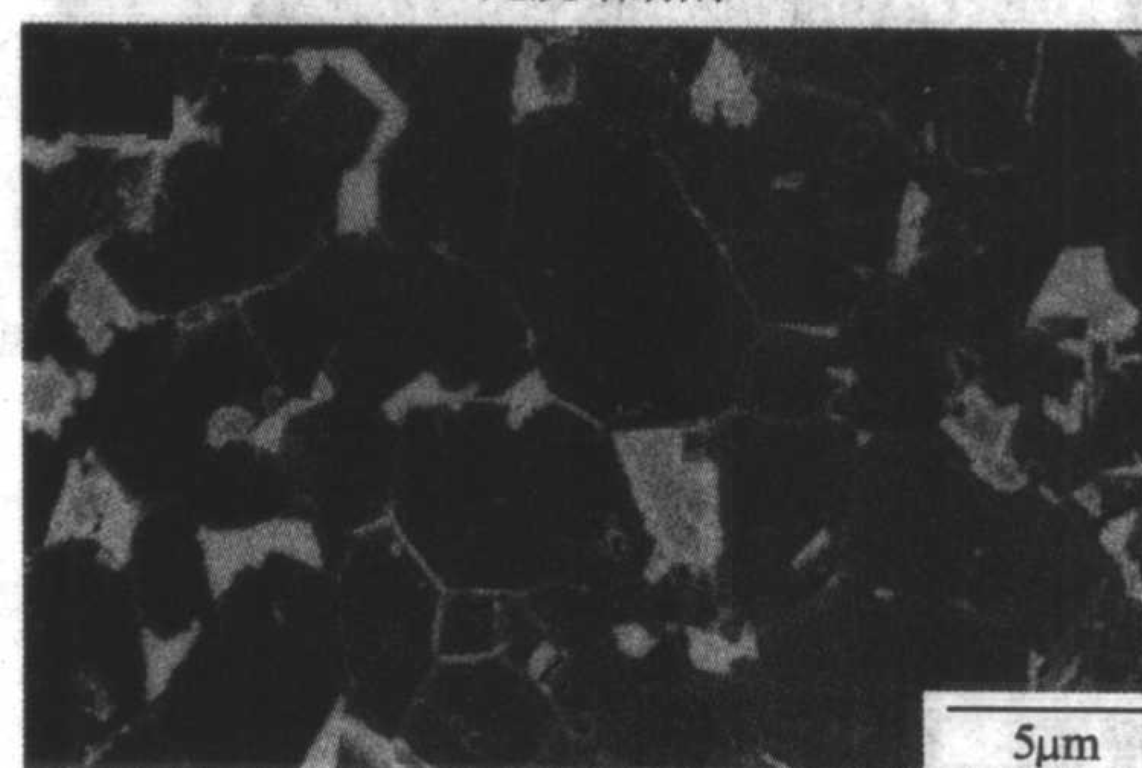


图 2.5-31　以 Ao_2O_3 作为烧结助剂热压 B_4C 的抗弯强度和断裂韧度



(a) 无烧结助剂



(b) 以10%(体积分数) ZrO_2为烧结助剂

图 2.5-32　B_4C 热压烧结样品形貌

2) 无压烧结 B_4C 陶瓷　C 是碳化硼致密化的重要烧结助剂。加入 1% ~ 6%（质量分数）的 C 可以达到接近完全致密化。如加入酚醛树脂（引入 1% ~ 3% C，质量分数），可使亚微米级的 B_4C 粉体在 2 150℃获得大于 98% 的致密度。C 有助于 B_4C 的致密化主要有两方面的因素：一是能去除 B_4C 表面的氧化层，增加表面能，最终提高烧结驱动力；二是多余的 C 残余在 B_4C 晶界上，阻止 B_4C 的表面扩散和蒸发，控制晶界运动，抑制晶粒长大。采用 C 作为烧结助剂，可以得到晶粒尺寸为 1 ~ 5 μm 的 B_4C 烧结体。

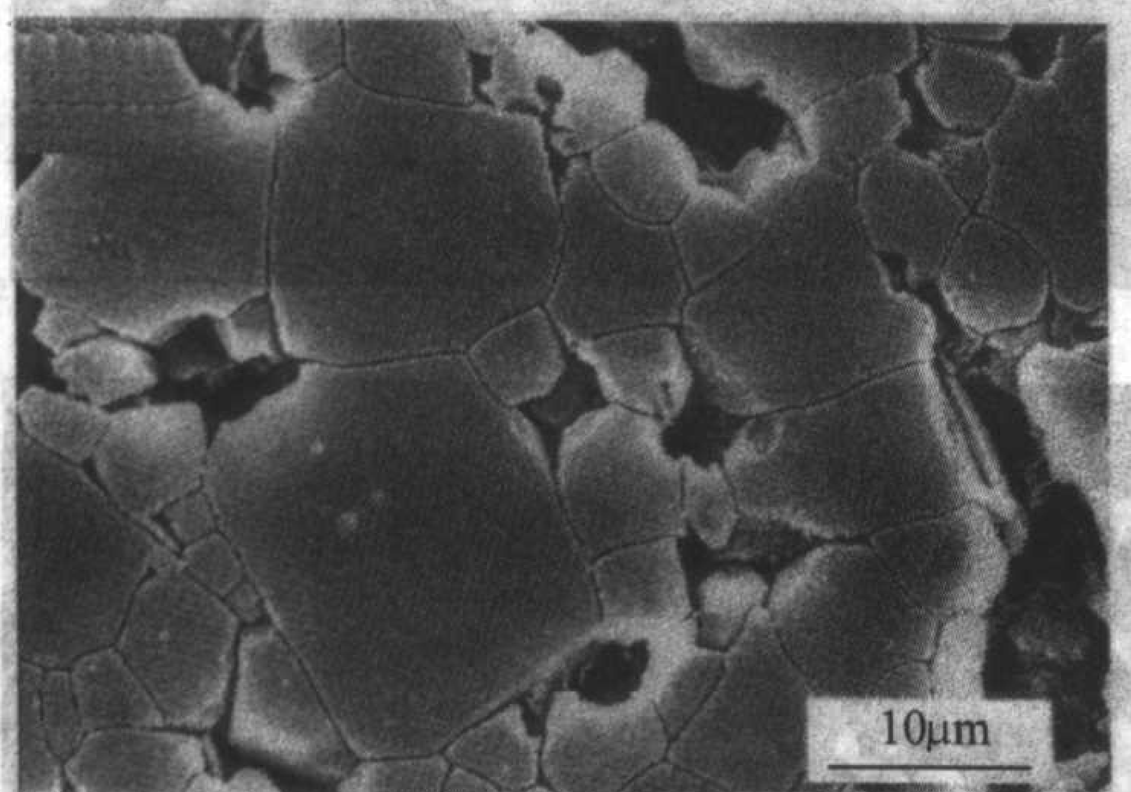
同时加入 C 和金属碳化物或硼化物，也是非常有效的碳化硼烧结助剂。如采用 9.0% ~ 10.0%（质量分数）SiC + 1.0% ~ 3.0%（质量分数）C 作为烧结助剂，以亚微米碳化硼粉体为起始原料，在 2 000 ~ 2 100℃烧结可以获得密度为 97% ~ 99.7% 理论密度的碳化硼致密烧结体。

TiC 也可促进 B_4C 的致密化。在烧结过程中，TiC 与 B_4C 原位反应生成元素 C 和 TiB_2。C 本身是 B_4C 最有效的烧结助剂，有助于 B_4C 的固相烧结。以 TiC 为烧结助剂时，在无压烧结条件下，致密化温度为 2 150 ~ 2 200℃，烧结致密度可以达到 93% 理论密度以上。该制品进一步经 HIP 处理后，几

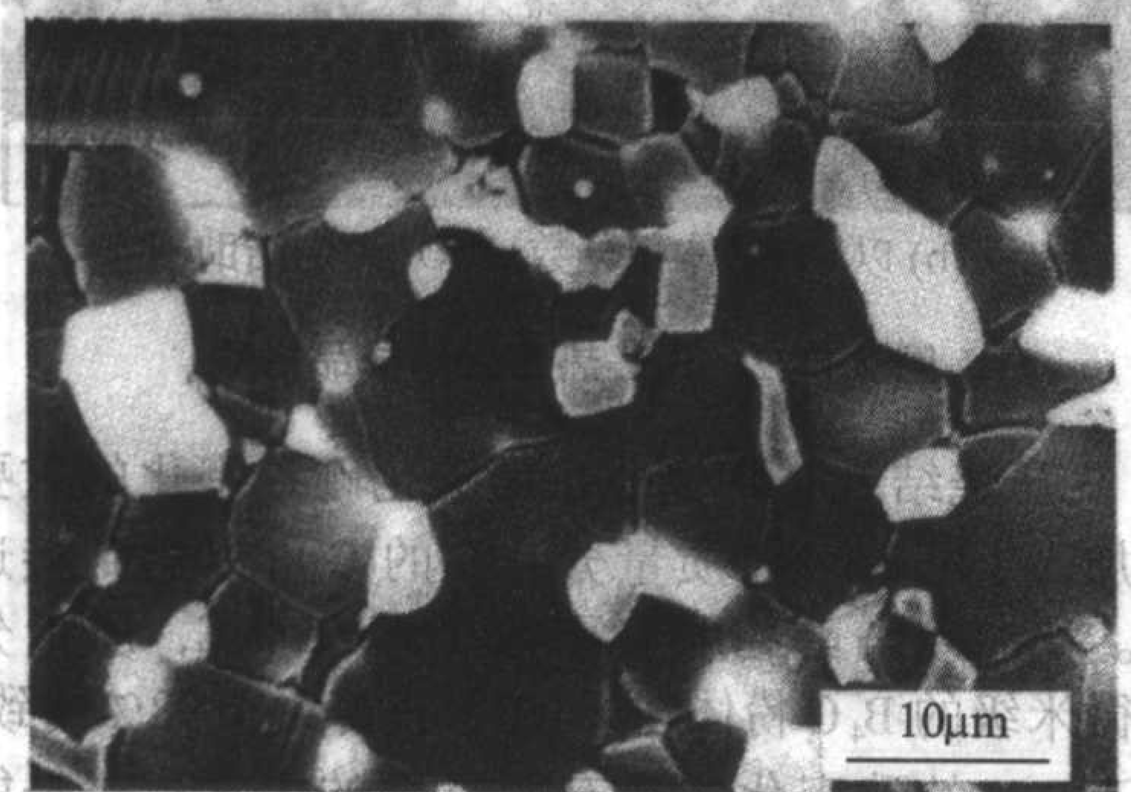
乎完全致密。B_4C和原位反应产物TiB_2的晶粒尺寸既随烧结温度升高而增大，也随TiC添加量的增加而增大。同单相B_4C相比，B_4C-TiB_2体系的弹性模量和断裂韧度有所增加，而硬度和抗弯强度却有所下降。

碳化硼的其他烧结助剂还有Al（或Al_4C_3）、Fe、Ti、B和TiB_2等。但一般而言，金属相的加入会损害B_4C的物理和力学性能，而其他非氧化物烧结助剂对碳化硼致密化的推动作用却相当有限。

氧化物较少用来作为B_4C的烧结助剂，主要是考虑B_4C易与许多氧化物发生化学反应，生成的新相会损害B_4C本身的优良性能。但近来H-W.Kim等采用ZrO_2和Al_2O_3作为烧结助剂，采用热压或无压烧结的方式，获得了接近完全致密的材料，而且材料的力学性能都有所改进，尤其是采用热压烧结时，力学性能的改进更为明显。B_4C与ZrO_2的反应产物包括ZrB_2、B_2O_3、CO_2、CO和BO等。实验证实，当加入适量的ZrO_2时，化学反应及其产物对B_4C的性能影响较小。H-W.Kim用1.3 μm的B_4C为原料，加入10%（体积分数）的ZrO_2，在2 175℃保温0.5 h，无压烧结条件下获得了密度为95%以上理论密度的烧结体，其显微硬度和强度分别为26 GPa和400 MPa，表现出良好的力学性能（图2.5-33）。



(a) 无烧结助剂



(b) 以10%(质量分数)ZrO_2为烧结助剂

图2.5-33　B_4C无压烧结形貌

3) 热等静压烧结B_4C陶瓷　和所有陶瓷材料一样，热等静压是促进致密化的有效途径。在没有烧结助剂，于1 700℃、200 MPa条件下，通过热等静压保温1 h即可以获得碳化硼致密烧结体。但包套材料的选择对B_4C而言非常困难，B_4C会与金属包封材料反应生成金属硼化物和石墨，使包套变脆；而若采用玻璃包封，B会扩散到玻璃中，改变玻璃的黏度和相变温度，从而使玻璃材料的软化温度难以控制，压力传递很难把握，而且从样品中释放的氧化硼气体可能影响包封效果。

实现包封材料有效包封的方法是在B_4C样品与包封材料之间增加一层扩散势垒层或一种特殊形式的氧化硼玻璃。采用热等静压致密化的另一途径是将B_4C材料先经无压或热压预烧结，在样品达到95%理论密度而没有连通气孔的情况下，再经热等静压处理到完全致密。

2.4　碳化硼陶瓷的应用

碳化硼是硬度仅次于金刚石和立方氮化硼的高硬材料，具有低密度、高模量和优良的高温性能，因此，碳化硼粉体主要用作磨料，致密碳化硼陶瓷则主要应用其优秀的力学性能而用作机械部件。碳化硼还可以应用于半导体领域，同时，由于B元素具有非常高（600 barn）的中子吸收截面，B_4C可以作为核反应堆减速元件或核反应器的防辐射部件。

1) 中子吸收和防辐射材料　B元素具有高达600 barn的中子吸收截面，是核反应堆中减速元件——控制棒或核反应堆防辐射部件的主要选用材料。自然界中，^{10}B占B元素含量的20%，但富集^{10}B的含量可以达到99%，以这种富集的原料来制备的碳化硼具有更强的中子吸收能力。作为控制棒或防辐射部件，要求碳化硼的致密度尽可能高（95%理论密度以上）。如果气孔率过高，材料中残留的气体在辐射下急剧膨胀会造成制品损坏。目前可以制备出防辐射碳化硼制品的最大尺寸为508 mm×508 mm。

2) 复合装甲材料　利用其轻质、超硬和高模量特性，碳化硼的另一主要用途是用作轻型防弹衣和防弹装甲材料。采用碳化硼制作的防弹衣，比同型钢质防弹衣要轻50%以上。碳化硼同时还是陆上装甲车辆、武装直升机以及民航客机的重要防弹装甲材料。如AH-64阿帕奇、超级眼镜蛇、超级美洲豹、黑鹰等直升机上都使用了碳化硼装甲材料。

3) 半导体工业元件和热电元件　碳化硼陶瓷具有半导体特性和较好的热导性能，可用作高温半导体元器件，也可用作半导体工业中的气体分布盘、聚焦环、微波或红外窗口、DC插头等。B_4C与C结合可用作高温热电偶元件，使用温度高达2 300℃，同时也可用作抗辐射热电元件。

4) 机械密封部件　碳化硼的超硬特性和优异耐磨性能，使它成为机械密封的重要材料。由于其成本相对较高，主要应用在一些特殊的机械密封场合。

5) 喷嘴材料　碳化硼的超高硬度和优异的耐磨性能，使它成为重要的喷嘴材料。碳化硼喷嘴具有寿命长、相对低成本、省时、高效等优点。表2.5-16列出了几类主要喷嘴材料的性能比较，碳化硼喷嘴的寿命是氧化铝喷嘴的几十倍，比WC和SiC喷嘴的寿命也要高许多倍。

表2.5-16　各种喷嘴材料的寿命比较

喷嘴材质	喷嘴寿命/h		
	钢砂	砂	氧化铝
Al_2O_3	20~40	10~30	1~4
WC	500~800	300~400	20~40
SiC	600~1 000	400~600	50~100
B_4C	1 500~2 500	750~1 500	200~1 000

6) 其他用途　碳化硼的其他应用包括溅射靶材、人工关节、高技术消费品如高尔夫球棒等。碳化硼粉体还是重要的磨料、炼钢工业中提高C含量的填料、先进结构陶瓷和复合材料添加剂和原料。

3　碳化钛工程陶瓷

过渡金属元素有非常高的熔点，更重要的是它们的碳化物包括TiC、ZrC（$ZrC_{0.97}$）、HfC（$HfC_{0.99}$）、VC（$VC_{0.97}$）、NbC（$NbC_{0.99}$）、TaC（$TaC_{0.99}$）、Cr_3C_2、Mo_2C、WC等，熔点都非常高，见表2.5-17，（$HfC_{0.99}$）、$TaC_{0.99}$的熔点都超过

3 900℃。因此，往往将过渡金属碳化物称为耐高温碳化物陶瓷或超高温碳化物陶瓷。除此之外，它们的硬度都非常高，主要用作各种刀具和耐磨部件，而且即使在高温下，它们还能保持非常高的硬度。它们的化学活性也比较低，在室温下，仅在有氧化剂存在的情况下与浓酸、浓碱发生反应；而且直到高温还能保持良好的抗化学腐蚀性能。它们的弹性模量非常高，甚至优于 SiC 陶瓷。过渡金属碳化物的抗热震性能和热导性能非常好，有广泛的用途。

表 2.5-17　过渡金属元素及其碳化物的基本物理性质

过渡金属元素		过渡金属碳化物						
元素	熔点/℃	组成	熔点/℃	晶格常数/10^{-1} nm	弹性模量/GPa	显微硬度/GPa	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	颜色
Ti	1 677	TiC	3 067	4.328	390 ~ 670	29	7.4	灰色
Zr	1 852	$ZrC_{0.97}$	3 420	4.698	560	26	6.7	灰色
Hf	2 222	$HfC_{0.99}$	3 928	4.640	460 ~ 610	27	6.6	灰色
V	1 917	$VC_{0.97}$	2 648	4.166	630	29	—	灰色
Nb	2 487	$NbC_{0.99}$	3 600	4.470	490 ~ 740	24	6.6	淡紫色
Ta	2 997	$TaC_{0.99}$	3 983	4.456	530 ~ 780	25	6.3	金色
Cr	1 900	Cr_3C_2	1 810	a: 11.47 b: 5.545 c: 2.830	560	13	10.3	灰色
Mo	2 610	Mo_2C	2 600	a: 7.244 b: 6.004 c: 5.199	330	15	4.9//a，8.2//c	灰色
W	3 300	WC	2 870	a: 2.906 c: 2.837	970	21 （基准面）	5.0//a，4.2//c	灰色

碳化钛具有非常高的硬度和优异的耐磨性能，作为切削刀具和耐磨材料有非常好的应用前景。作为切削刀具，碳化钛的优良性能适合于高速切削，缩短工件加工时间，改进工件加工质量，并可以延长刀具的使用寿命。TiC 在高于 800℃时具有相互独立的五类滑移系统，使其具备了良好的延展性。这样的塑性将导致复合材料中裂纹尖端的应力重新分布，从而提高材料的高温韧度。

碳化钛同时也是非常优秀的耐磨材料。碳化钛可以通过耐磨涂层的方式得到广泛应用。如 TiC-石墨材料，即是在石墨工件上通过高温气相反应形成一层 TiC 耐磨层。表面 TiC 层具有高硬度、耐磨、耐腐蚀等特性，而石墨则具有低密度、易于加工等特点，而且两者的线胀系数非常接近（$\alpha_{石墨}=8.8\times10^{-6}/℃$），热匹配非常好，并且这种 TiC-石墨材料可以制成各种复杂形状的部件，是一种非常有前景的耐磨材料。图 2.5-34 所示为石墨表面 TiC 涂层的 SEM 形貌，结构非常致密，厚度约为 150 μm。

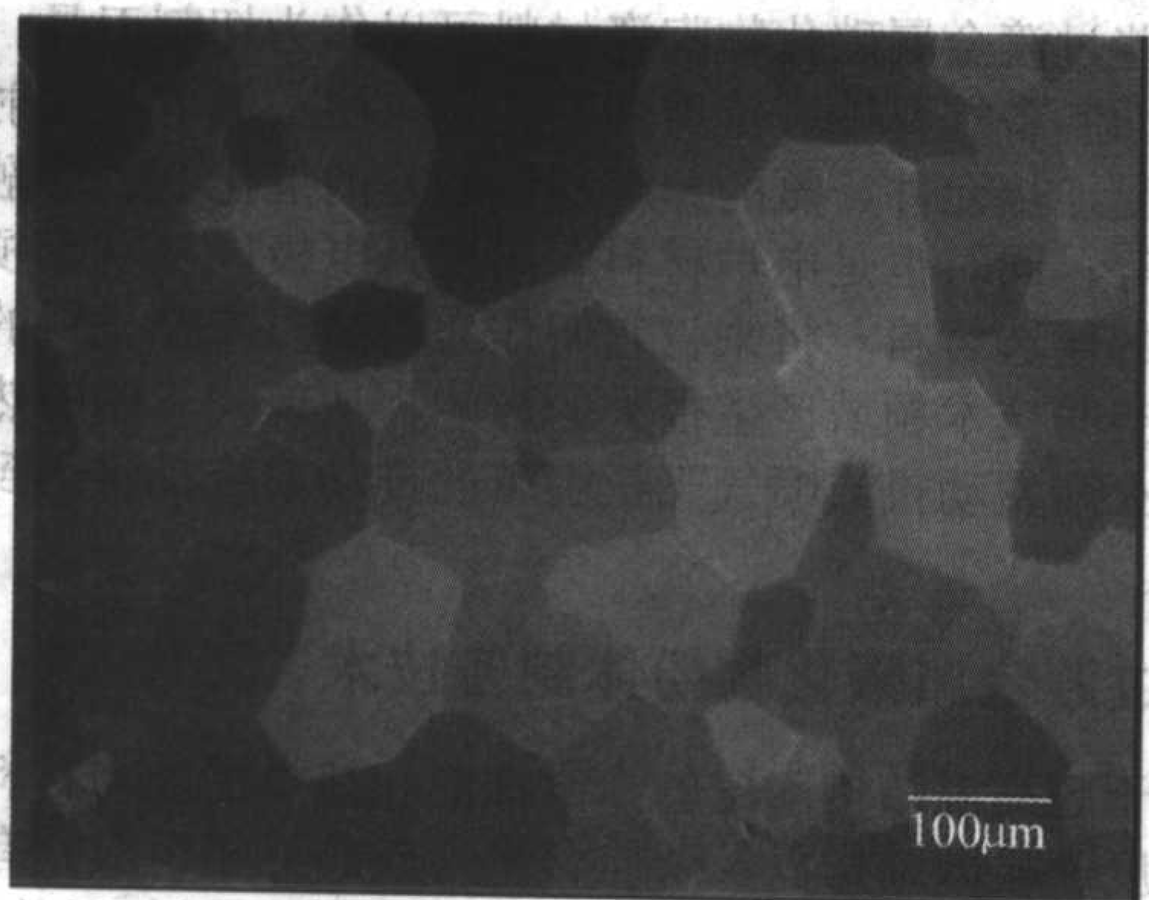


图 2.5-34　石墨表面的 TiC 涂层

就目前情况而言，碳化钛主要是作为硬质合金、复相陶瓷以及各种涂层等得到较为广泛的应用，单相碳化钛陶瓷或碳化钛基复相陶瓷的研究和应用还有待进一步系统的工作。无论如何，由于碳化钛具有的优异性能，其应用面也将越来越广泛。

3.1　碳化钛的晶体结构

碳化钛是典型的过渡金属碳化物，其化学键键性包括共价键、离子键和金属键，这种混合键性决定了碳化钛独特的性能。同其他过渡金属碳化物一样，碳化钛的熔点非常高，达到近 3 100℃，显微硬度达到 29 GPa，并具有导电性。碳化钛的抗热震性能好，耐磨性能非常优异。

碳化钛的晶体结构如图 2.5-35 所示，是由较小的 C 原子插入 Ti 的面心立方结构中而形成的 NaCl 型结构，Ti 原子或 C 原子相互处于由 6 个 C 原子或 Ti 组成的八面体的中心，其空间群为 Fm3m。事实上，这是化学计量比 TiC 的晶体结构，实际的碳化钛是非化学计量比的，其 C/Ti 比在 0.5 ~ 0.97 之间，因此，碳化钛的实际组成可以用 TiC_x（$x=0.5\sim0.97$）表示。但其晶体结构并不随化学组成的变化而改变。

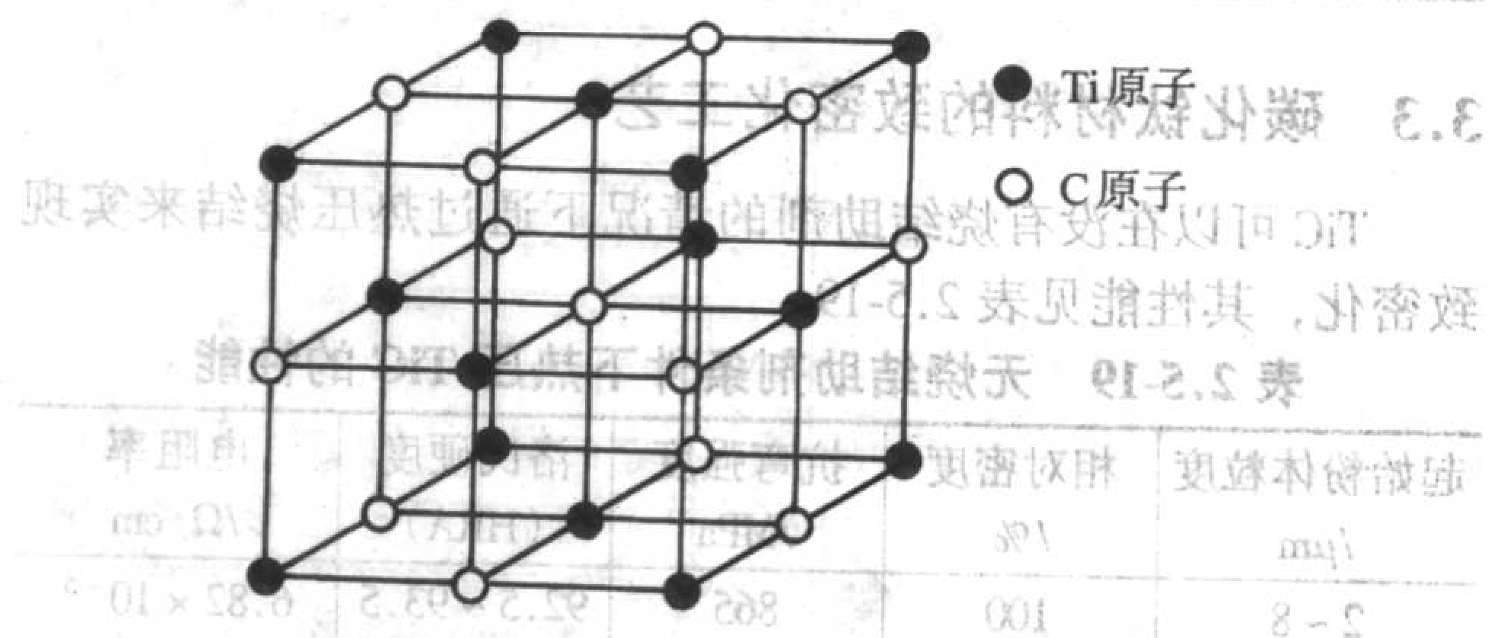


图 2.5-35　TiC 的晶体结构为典型的 NaCl 型结构

图 2.5-36 所示为 Ti-C 体系的相图。低温下，TiC_x 的 C

含量范围比较窄，随温度升高，C含量范围变宽，主要向富Ti一侧扩展，到1 870℃时，出现C的最大分布范围，约为32.0%～48.8%（摩尔分数）（$x=0.47\sim0.95$）。在相图中，亦可以看到在1 900℃，碳化钛的另一稳定相Ti_2C（33%C，原子分数）的形成。Ti_2C具有有序空位，在1 648℃与1.8%（摩尔分数）C和β-Ti形成低共溶平衡。最终，TiC_x在3 067℃熔化，此时，其组成为含44%（摩尔分数）C，亦即$x=0.786$。在相图的富C一侧，$TiC_{0.97}$与C在2 776℃处形成低共溶相，组成含C约63%（摩尔分数）。

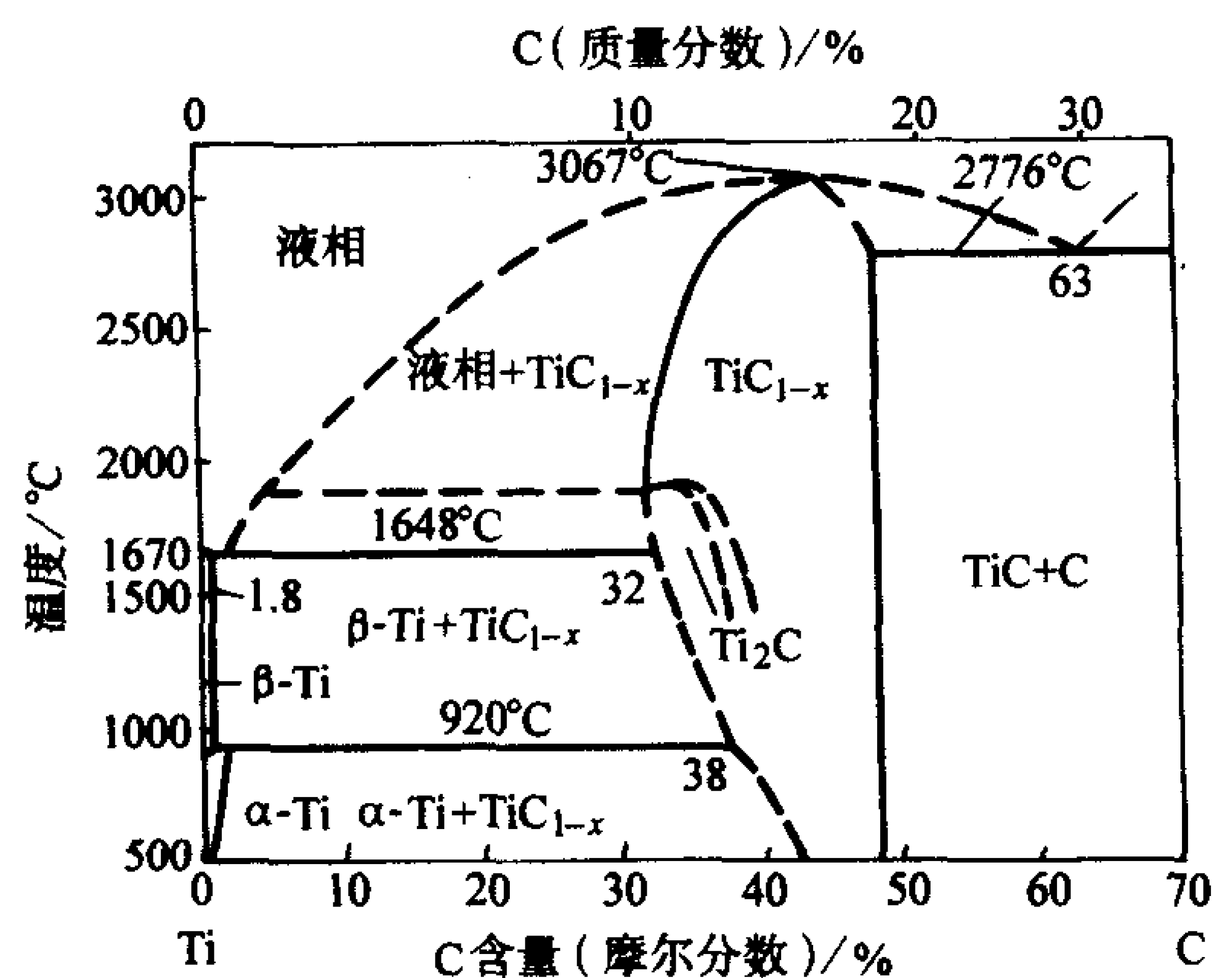


图2.5-36 Ti-C二元体系相图

3.2 碳化钛的基本特性

碳化钛的基本特性见表2.5-18。

表2.5-18 碳化钛的基本特性

相对分子质量	59.89
密度/g·cm^{-3}	4.91
晶体结构	立方密堆积
熔点/℃	3 140
沸点/℃	4 820
努氏硬度/GPa	24.70
维氏硬度/GPa	32～34
弹性模量/GPa	440～460（陶瓷），497（单晶）
线胀系数/10^{-6}K^{-1}	7.4～7.7
质量热容/J·(kg·K)$^{-1}$	564.4
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	31～37（陶瓷），330（单晶）
电阻率/μΩ·cm	180～250
泊松比	0.187

3.3 碳化钛材料的致密化工艺

TiC可以在没有烧结助剂的情况下通过热压烧结来实现致密化，其性能见表2.5-19。

表2.5-19 无烧结助剂条件下热压TiC的性能

起始粉体粒度/μm	相对密度/%	抗弯强度/MPa	洛氏硬度(HRA)	电阻率/Ω·cm
2～8	100	865	92.5～93.5	6.82×10^{-5}
8～37	100	700	91～92	7.21×10^{-5}
37～44	99.5	640	88～89	7.20×10^{-5}
44～74	98.6	515	89	7.83×10^{-5}

在实际使用中，TiC更多是采用多相复合的方式制成复相陶瓷或金属－陶瓷复合材料。主要的复相陶瓷包括TiC-SiC、TiC-TiB_2、SiC-TiC-TiB_2、Ti（C，N）-TiB_2-$MoSi_2$等。TiC也可与Ni、Mo等通过常压或真空烧结制备高性能金属－陶瓷复合材料，包括TiC-WC-Ni-Mo、TiC-TiN-WC-Ni-MO、TiC-TiB_2-Ni-Mo等，这些材料具有非常高的强度和断裂韧度，如Ni-TiC的抗弯强度$\sigma\geqslant1\ 200$ MPa、断裂韧度$K_{IC}\geqslant15.0$ MPa·m$^{1/2}$，而且耐磨性能、抗热震性能和耐冲击性能都非常优异，从而在钢铁、冶金、切削工具等方面具有广泛应用。表2.5-20列出了典型的碳化钛基陶瓷材料的基本特性。

表2.5-20 TiC-TiB_2复相陶瓷的性能

材料	密度/g·cm^{-3}	抗弯强度/MPa	洛氏硬度(HRA)
TiC	5.5	850～900	93
TiC-TiB_2	5.9～6.0	900～1 000	93～93.8
TiC-TiB_2-TiN	6.2～6.4	1 000～1 100	93～93.5

4 其他碳化物材料

除以上介绍的碳化物陶瓷材料以外，目前比较受关注的还包括第Ⅳ、Ⅴ族过渡金属碳化物。与其对应的过渡金属氮化物、硼化物一样，第Ⅳ、Ⅴ族过渡金属碳化物有着非常高的硬度，通常称为高硬材料。这些化合物的键性中既有共价键、离子键，又有金属键，因此它们的导电性特别好，而且主要依靠电子导电，因而被称为金属陶瓷。它们的晶体具有NaCl结构，但并不一定是化学计量的。其中的过渡金属碳化物包括ZrC、TaC、NbC、NiC、CrC、Al_4C_3等，都有着非常优异的性能，如高熔点、高强度、高硬度、高热导率、高电导，以及良好的化学稳定性，是非常有潜力的高温结构材料，是目前陶瓷材料领域研究的热点。

ZrC的熔点为3 530℃，TaC的熔点超过3 880℃，硬度可以达到3 000 kg/mm^2。由于键性中共价键和金属键共存，这些碳化物都具有高强、高硬、抗化学腐蚀、抗氧化，以及良好的热学、电学性能和催化性能。表2.5-21列出了几种碳化物的基本性能参数。

表2.5-21 几种碳化物的基本性能参数

碳化物	密度/g·cm^{-3}	沸点/℃	熔点/℃	氧化稳定性/℃	氧化物熔点/℃
ZrC	6.73	5 100	3 530	1 100～1 400	2 715
TaC	14.3	5 500	3 880	1 100～1 400	1 872
HfC	11.8～12.6	5 400	3 890	1 100～1 400	2 758

这些过渡金属碳化物陶瓷材料可以作为切割刀具，或在金属表面制备抗腐蚀、抗剪切的高强涂层、低电子发射率部件、高温加热元件、氨的分解和氢裂解的催化剂、熔融金属用坩埚等；同时也是电炉材料、离子弧电极以及航天领域热防护罩的候选材料。将来，它们作为超高温陶瓷材料的应用必然对空间技术领域产生很大的影响，从现代飞船的热防护结构到火箭发动机或喷气飞机引擎的推动系统都将得到广泛的应用。

4.1 过渡金属碳化物粉体制备技术

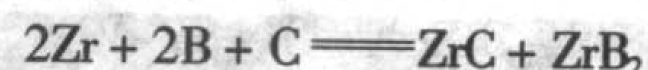
由于超高温结构陶瓷的力学性能和热学性能与材料的致密化程度、显微结构以及杂质含量（或晶界相组成）有着直接的关系，因而性质均匀的高纯原料粉体的制备至关重要。TaC通常是由无定形碳和钽或钽的氧化物在1 700℃高温下

进行炭化反应制得的，但同时伴随着 Ta_2C 副产物的生成，难以获得化学计量比的高纯 TaC 粉体。下面是几种比较通用的过渡金属碳化物粉体的制备方法。

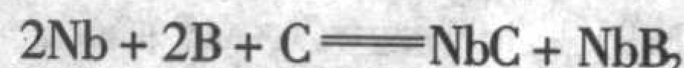
（1）机械激活－自蔓延高温合成法

MA-SHS 方法适合于制备过渡金属锆、钽、铌、镍、镉等的碳化物、氮化物以及硼化物，许多金属碳化物多采用这种方法制备。往往是将金属粉末、炭粉以及硼粉混合，利用碳化物和硼化物生成温度的差异制备出金属碳化物或硼化物粉体。该方法的特点是采用高能球磨机械激活方式提高固体颗粒之间的反应性，降低反应温度，同时有利于改善粉体的混合均匀性，适宜粉体的大量制备。不足之处是在球磨过程中给材料造成一定的污染。

日本的 Takeshi 采用 MA-SHS 法同时合成了 ZrB_2 和 ZrC 以及 NbB_2 和 NbC，合成反应式如下。



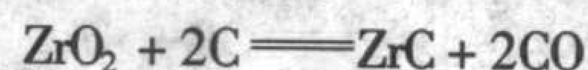
$$2Zr + 2B + C = ZrC + ZrB_2$$



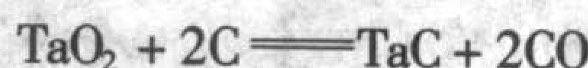
$$2Nb + 2B + C = NbC + NbB_2$$

（2）碳热还原法

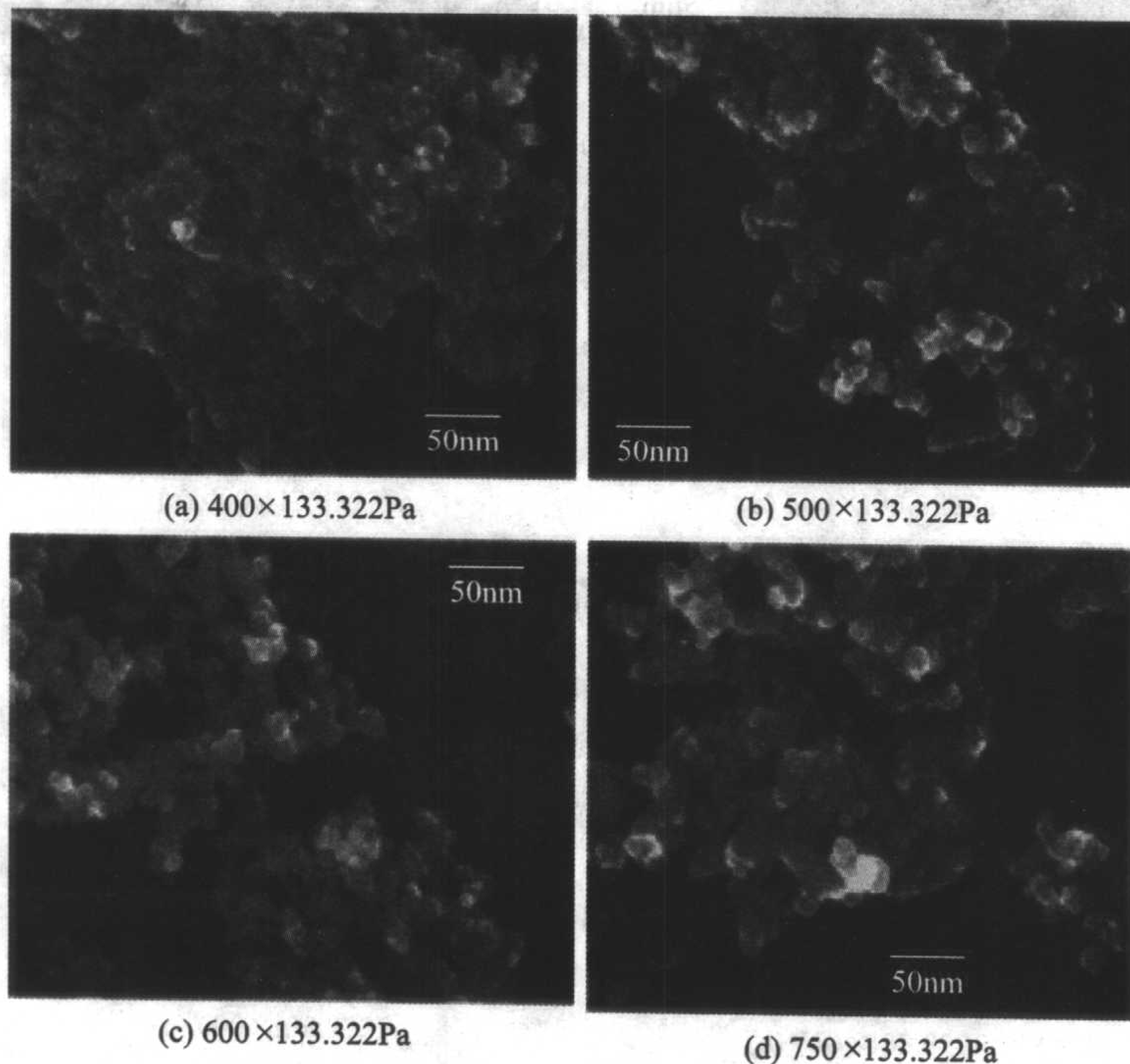
通过金属氧化物和炭黑在一定条件下反应生成金属碳化物。碳化锆和碳化钽合成的反应式如下，不同压力下合成的碳化钽的形貌如图 2.5-37 所示。



$$ZrO_2 + 2C = ZrC + 2CO$$



$$TaO_2 + 2C = TaC + 2CO$$



(a) 400×133.322Pa (b) 500×133.322Pa (c) 600×133.322Pa (d) 750×133.322Pa

图 2.5-37 在不同压力下合成的 TaC 粉末的形貌

4.2 过渡金属碳化物复合材料制备技术

为了获得更为优异的高温力学性能和抗氧化性能，以过渡金属硼化物、碳化物为代表的超高温陶瓷材料在进行组分设计时通常选择将几种超高温陶瓷粉体复合制成复合材料，如 $ZrC\text{-}ZrB_2$、$SiC\text{-}Al_3C_4$、$NbC\text{-}NbB_2$、$ZrB_2\text{-}SiC$ 等体系，烧结助剂包括 SiC、Si_3N_4 以及稀土元素 La 等。目前常用的制备技术主要有以下几种。

1）热压烧结　在真空或保护气氛下，温度 1 850～2 250℃、压力 7～21 MPa 甚至更高的情况下完成。高温和高压有利于获得致密化程度高的碳化物陶瓷材料。

2）无压烧结　由于过渡金属碳化物烧结性都比较差，因此主要通过添加烧结助剂实现无压烧结。例如，碳化锆作为高温下使用的具有抗氧化、抗腐蚀、抗剪切的高性能陶瓷材料，由于极高的熔点及化学键合，很难烧结。2 200℃以上，即使在真空或氩气气氛中，要通过无压烧结致密化也非常困难。因此，通常需要加入金属黏结剂，或是在 2 000～2 200℃ 通过热压才能实现致密化。

3）放电等离子烧结　放电等离子烧结（SPS）是一种新型的压力烧结过程，对于常规方法难以烧结的材料而言，SPS 往往能收到意想不到的致密化效果。与传统的烧结过程相比，SPS 可以在低温下、更短的时间内实现烧结。对于硼化锆和碳化锆材料，1 800℃保温 5 min，便可获得致密的复合材料。图 2.5-38 所示为 SPS 烧结的 $ZrC\text{-}ZrB_2$ 电子显微照片，由图可知颗粒间结合紧密，致密化程度较高。

4）金属液渗透法　在一定形状的陶瓷多孔体中，在较低压力下渗入低熔点的、具有反应活性的金属液，在渗透过程中金属液体与预制件中的某些化学成分发生置换反应，生成新的陶瓷和金属相。与其他反应渗透过程不同的是，该过程产生的陶瓷产物的摩尔体积要大于参与反应的陶瓷相的摩尔体积，这样在置换反应结束后，预制件中原有的孔隙被反应产物完全填充。例如，对于 ZrC/W 超高温陶瓷，可以选用 WC 作为预制件，在一定温度和压力下在其中渗入液态 Zr_2Cu，发生下述化学反应：



$$1/2Zr_2Cu(l) + WC(s) \rightarrow ZrC(s) + W(s) + 1/2Cu(l)$$

反应产生的 ZrC 和 W 的摩尔体积是 WC 摩尔体积的 2 倍，填充预制件中的气孔，形成比较致密的超高温陶瓷。

4.3 过渡金属碳化物复合材料的应用

以 ZrC、TaC、HfC 为代表的过渡金属碳化物超高温陶瓷材料，是目前最受关注的航天航空用材料之一。同过渡金属硼化物相比，过渡金属碳化物超高温陶瓷材料的抗氧化性能相对较差。在材料设计和相图研究的基础上，过渡金属碳化物超高温陶瓷材料的高温抗氧化性能将可能得到显著改进。在此基础上，以过渡金属硼化物、碳化物为代表的超高温陶瓷材料的研发必然对空间技术领域产生重大的影响，从现代

飞船的热防护结构到火箭发动机或喷气飞机引擎的推动系统都将得到广泛的应用，将在航天航空和国防军工领域占有不可替代的地位。

(a) 纯的ZrC-ZrB_2 (b) 添加3%（质量分数）La的ZrC-ZrB_2

图2.5-38 SPS烧结的ZrC-ZrB_2电子显微照片

编写：黄政仁（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第6章　硼化物陶瓷

具有优良的力学、化学、电学和热学性能的材料永远是材料研究者关注的焦点，先进陶瓷材料具有高硬度、高模量、耐磨损、抗腐蚀、线胀系数低、高温性能好等优点，在工业应用中发挥着越来越重要的作用。在各种先进陶瓷材料中，硼化物陶瓷由于其独特的金属键、共价键和离子键的相互作用，使其具有高熔点、高硬度、高热导率以及优良的导电性和与金属材料间的优良润湿性，成为一类具有优良结构性能（尤其是作为高温结构材料）和功能特性的先进陶瓷材料。但由于烧结致密化等方面的原因，硼化物陶瓷还远不如其他先进陶瓷材料得到广泛应用。在硼化物陶瓷材料中，目前最受关注的是硼化钛陶瓷和硼化锆陶瓷。其他如硼化铪、硼化镧等硼化物陶瓷，在高温结构应用领域以及作为阴极发射材料领域，有潜在的重要应用前景。

1　硼化钛陶瓷材料

硼化钛（Ti_2B）具有高熔点（2 980℃）、低密度（4.53 g/cm^3）、高硬度（HV = 34 GPa）、较高的抗弯强度和断裂韧度、优良的导热、导电、耐磨性能和化学稳定性，尤其是耐熔融金属侵蚀，在切削工具、耐磨工具与零件、军用装甲和防弹构件、金属蒸发器皿、铝电解槽阴极涂层、电极等一些独特的应用领域中显示出优异的使用效果，并在许多领域中展现出极其广阔的应用开发前景。

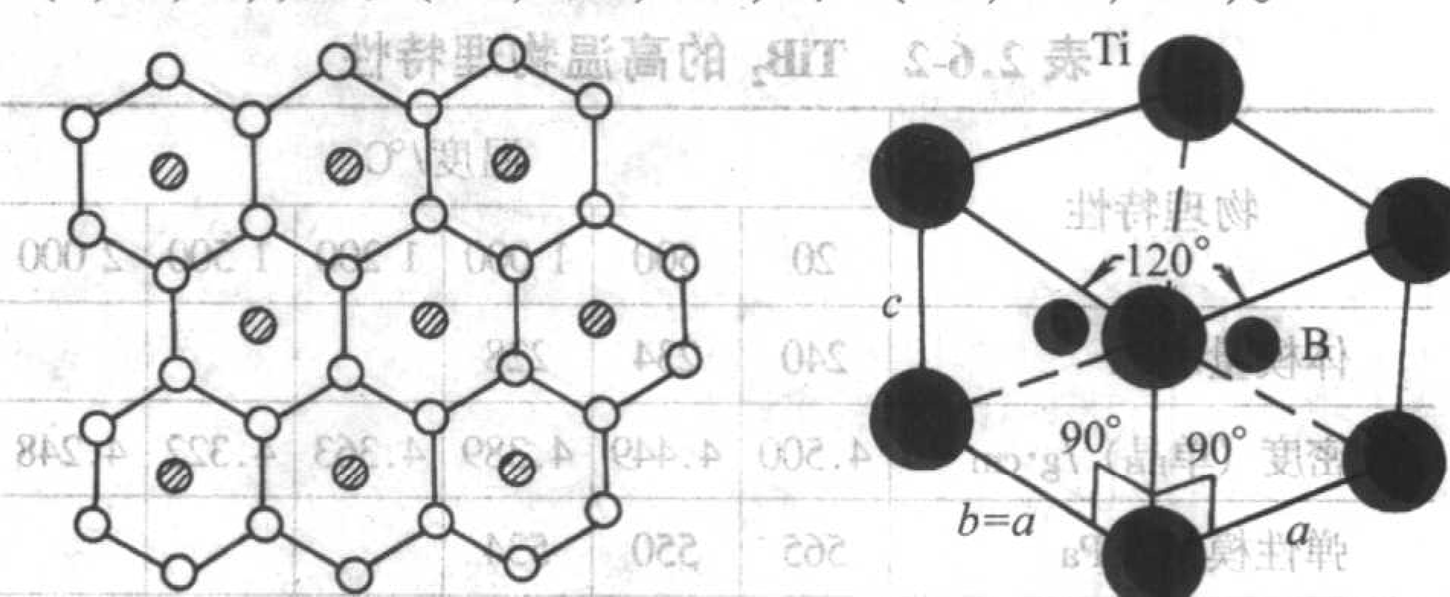
1.1　硼化钛的结晶形态和结晶结构

硼化物中的化学键是典型的二电子三中心结合，即三个硼原子共享两个共用电子。与碳化物相类似，由于金属离子和硼亚晶格之间良好的平衡电子迁移，硼化物的化学键包含离子、金属和共价键三种属性，从而形成非常稳定的化合物。

硼化物的晶体结构能根据硼原子排列来分类。B可以是孤立原子或形成相互连接程度增加的B—B键链状、双链状、层状和网络状，也可以是它们的组合。由于硼原子间的强共价键以及三中心结合造成电子不足，产生许多复杂和独特的结构。一般认为，如果硼原子与金属原子之比小于1.0，则硼化物中B原子排列是由孤立硼原子或具有低B—B相互作用的B—B对所构成，成"之"字链，带有额外的孤立B。当硼与金属原子之比为1.0～1.3时，形成无限长链，它们可以平行于一个或两个结晶轴。但是在M_3B_4硼化物中，双链是主要的（如Cr_3B_4）。随着硼含量的增加，二维网络稳定，在M_2B_3和MB_4之间产生择优化学计量。最重要的结构形式是AlB_2型。三维网络存在于所谓的高B化合物中，典型的化学计量是MB_4、MB_6、MB_{12}和MB_{66}。B_6八面体构成一个刚性硼骨架是CaB_6结构群的一个特征（如LaB_6）。

作为结构材料使用的硼化钛，属于六方晶系C32型结构，核磁共振研究表明，TiB_2电子转移后形成$B^{2+}(B^-)_2$，B^-外层有四个电子，每个B^-与另外三个B^-以σ键结合，多余的一个电子形成大π键。这种类似于石墨的硼原子层状结构和Ti^{2+}外层电子构造决定了TiB_2具有良好的导电性和金属光泽，硼原子面和金属原子面之间的Ti—B离子键决定了其脆性和高强度。

硼化钛TiB_2属于AlB_2型，排列方式是六方层状（见图2.6-1a）。硼原子以六方形形式连结成无限层，层间为金属原子所组成的层。硼化钛的晶胞结构如图2.6-1b所示，空间群为P6/mmm，$a=b\neq c$，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$。原子位置为Ti：(0，0，0)，B：(1/3，2/3，1/2)和(2/3，1/3，1/2)。



(a) 硼化钛的AlB_2结构　　(b) 硼化钛的晶胞结构

图2.6-1　硼化钛的晶体结构

Murray等于1986年审定的Ti－B系统相图（见图2.6-2）与热力学计算结果非常吻合，包括三个中间相：立方晶系的TiB（FeB结构）、斜方晶系的Ti_3B_4（Ta_3B_4结构）以及六方晶系的TiB_2（AlB_2结构）。TiB_2和Ti_3B_4转溶分解分别发生在2 180℃及2 200℃；TiB有一狭窄均匀区约在49%～50%（摩尔分数）B位置，与Ti固溶体的低共熔反应于1 540℃，含7%（摩尔分数）B。Ti_3B_4相与TiB_2以及液相在2 020℃发生转熔反应，但在有些二元相图上它被省略掉了，可能是由于它不能从溶液中得到的制品中观察到。该制品接近于TiB的分解点。TiB_2与元素硼低共熔反应温度为（2 080 ± 20）℃，接近98%（摩尔分数）B。

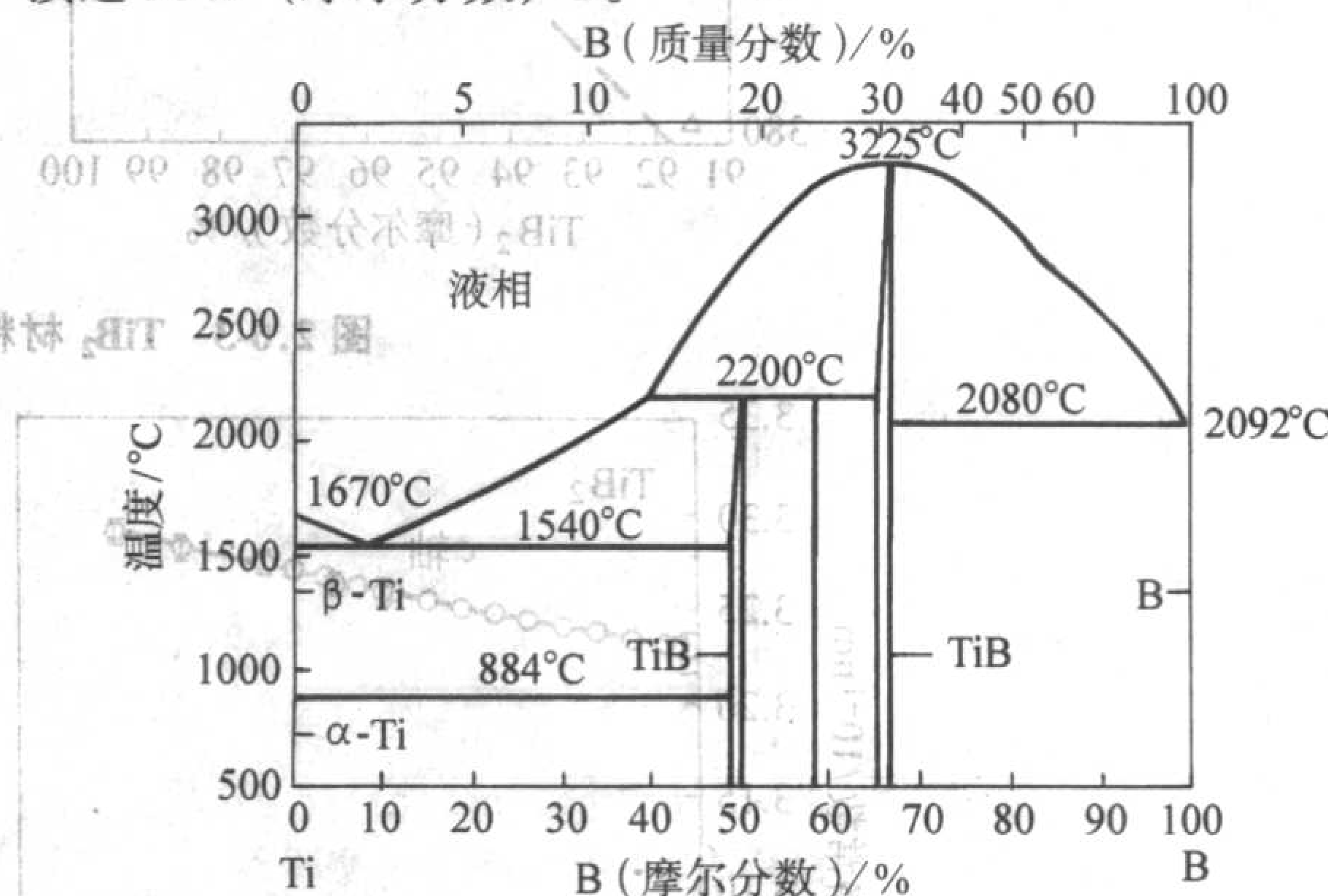


图2.6-2　Ti-B相图

1.2　硼化钛的基本特性

硼化物的物理性质像单质硼的物理性质一样，明显地取决于它们的纯度。由于制备高纯硼化物很困难，所以各种文献上的物理常数往往出入很大。

硼化物的一般特征是化学惰性，特别是在非氧化性试剂条件下，化学惰性尤为突出。而在氧化剂存在下，其硼化物的惰性取决于硼含量：随着硼含量的增加，化学惰性增强。由于其优异的化学稳定性和耐高温氧化性，硼化物适于作为高熔合金组元。

硼化钛最主要的特点在于其极高的硬度（但往往伴随着极大的脆性）和高熔点。其熔点低于碳化物，但高于硅化物。在特殊情况下，硼化钛可能与水发生反应生成B_2H_6。硼化钛外观呈黑色粉末状，无味。

硼化钛的主要物理性质见表2.6-1和表2.6-2。

表 2.6-1 TiB_2 的基本物理特性

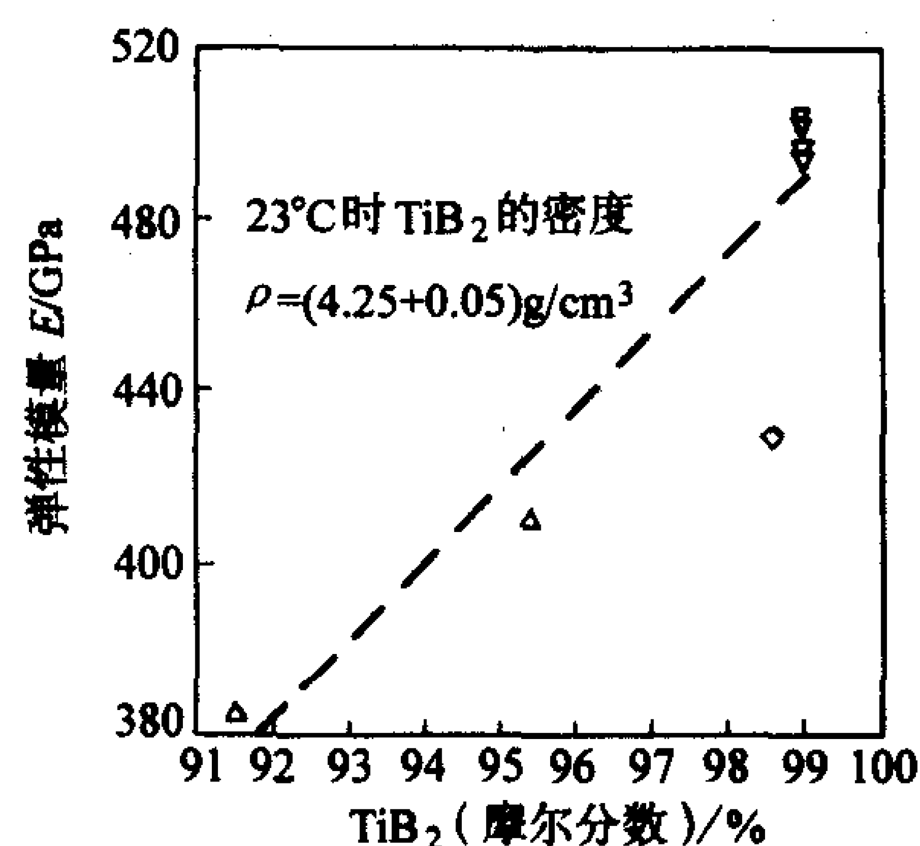
材料	物理特性				
	密度 /g·cm^{-3}	熔点 /℃	生成热 /kJ·mol^{-1}	电阻率 /μΩ·cm	显微硬度 /GPa
TiB_2	4.52	2 980	280	9～15	32.50

表 2.6-2 TiB_2 的高温物理特性

物理特性		温度/℃					
		20	500	1 000	1 200	1 500	2 000
体模量/GPa		240	234	228			
密度（单晶）/g·cm^{-3}		4.500	4.449	4.389	4.363	4.322	4.248
弹性模量/GPa		565	550	534			
抗弯强度/MPa		400	429	459	471	489	
断裂韧度/MPa·m$^{1/2}$		6.2					
摩擦因数		0.9	0.9	0.6			
维氏硬度/GPa		25	11	4.6			
晶格常数 /10^{-1}nm	a	3.029	3.039	3.052	3.057	3.066	3.082
	c	3.229	3.244	3.262	3.269	3.281	3.303
泊松比		0.108	0.108	0.108			
切变模量/GPa		255	248	241			
质量热容/J·(kg·K)$^{-1}$		617	1 073	1 186	1 228	1 291	1 396
热导率/W·(m·K)$^{-1}$		96	81	78.1	77.8		
热扩散系数/cm^2·s^{-1}		0.30	0.17	0.149	0.147		
线胀系数 /（10^{-6}/K）	α_a	6.4	7.0	7.7	7.9	8.3	8.9
	α_c	9.2	9.8	10.4	10.6	11.0	11.6
韦伯模数		11					

注：制品情况：TiB_2 含量≥98%，多晶，晶粒尺寸 9.0 μm ± 1.0 μm。

图 2.6-3 和图 2.6-4 所示为 TiB_2 材料的弹性模量与组成，热扩散系数、晶格常数和质量热等与温度的相互关系，可以看到，温度和纯度对 TiB_2 的物理特性有较大影响。



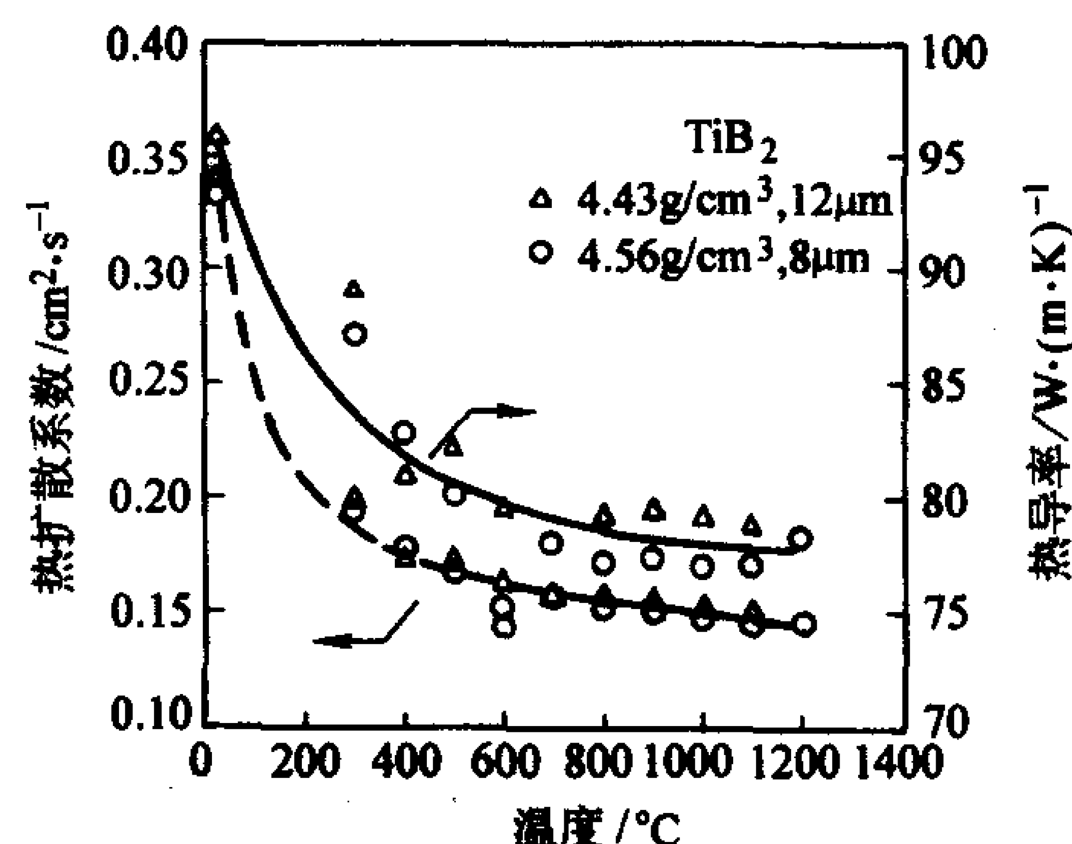
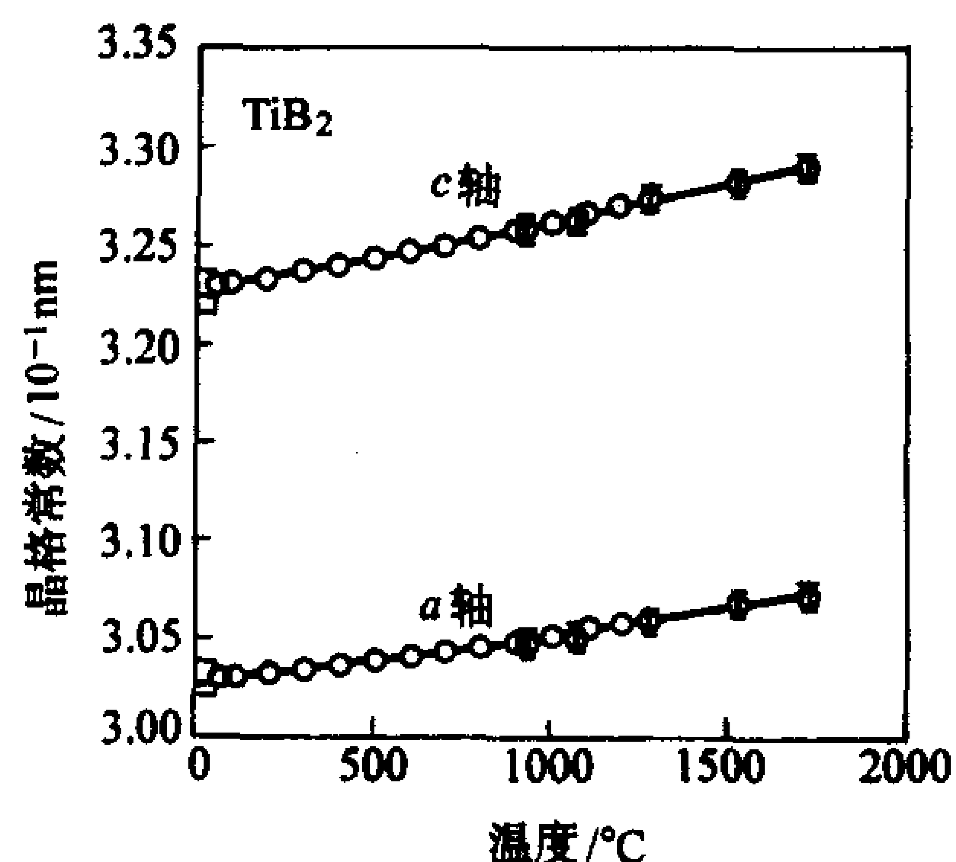


图 2.6-3 TiB_2 材料的弹性模量与热扩散系数



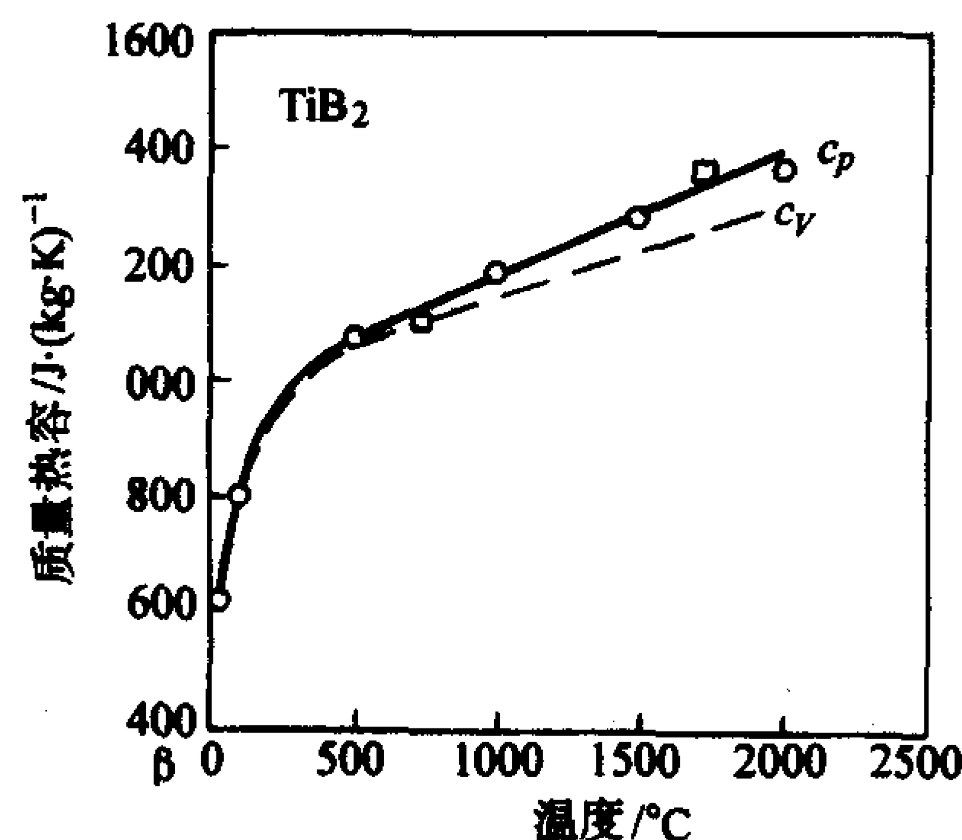


图 2.6-4 TiB_2 材料的晶格常数和质量热容随温度变化的关系

TiB_2 可以被 Al 完全润湿，这是陶瓷/金属体系中目前所知的唯一可以完全润湿的体系。在铝中分散 50% 的 TiB_2 后可以获得具有高强度、低膨胀性的 TiB_2/Al 特种合金。

1.3 硼化钛陶瓷的制备

1.3.1 硼化钛陶瓷粉体制备

硼化钛陶瓷材料的性能主要取决于其纯度或化学组成。硼化物陶瓷中杂质相的来源主要有两种：一是原料粉体纯度低，杂质由原料带入；二是由于硼化物的烧结活性很低，需要在烧结过程中添加金属相等烧结助剂。要获得高纯的硼化物原料粉体非常困难，常用的硼化钛粉体制备方法见表 2.6-3。

表 2.6-3 硼化钛粉体的制备方法

制备方法	主要反应	特点
直接反应	$Ti + B \rightarrow TiB_2$	实验室制备方法，易得到化学计量硼化钛，成本高、纯度高，但 B 损失量大
硼还原法	$TiO_2 + B \rightarrow TiB_2 + BO$	
金属还原氧化物，卤化物	$TiO_2 + B_2O_3 + Na \rightarrow TiB_2 + Na_2O$/$BX_3 + Ti \rightarrow TiB_2 + TiX_4$	需除去 Na_2O 或 TiX_4

续表 2.6-3

制备方法	主要反应	特 点
碳热还原法	$TiO_2 + B_2O_3 + C \rightarrow TiB_2 + CO$ $TiO_2 + B_4C + C \rightarrow TiB_2 + CO$	典型的工业制备
氢还原法	$TiCl_4 + BCl_3 + H_2 \rightarrow TiB_2 + HCl$	高纯度
熔盐电解法	将硼砂、金属氧化物、氧化硼熔于卤（硼）化碱（碱土）金属中电解	电流效率低

1.3.2 硼化钛（TiB_2）陶瓷的烧结和致密化

TiB_2 在高温下的自扩散系数比较低，烧结活性差，难以获得高致密度材料。TiB_2 的烧结方法主要包括无压烧结、热压烧结、自蔓燃（SHS）制备等。

过渡金属硼化物陶瓷在具有高熔点的同时，往往还伴随着高蒸气压，使得烧结致密化过程更为复杂。TiB_2 在烧结致密化过程中，体积扩散和蒸发-再凝聚机制同时作用，但由于 TiB_2 较高的蒸气压，在高温下易发生异常晶粒长大，低温蒸发-再凝聚过程较强而易发生晶格缺陷，造成 TiB_2 的致密化困难。一般情况下，采用无压烧结工艺，烧结温度为熔点的 70%或更高。二硼化钛 TiB_2 的熔点为 2 980℃，烧结温度在 2 100℃（1 800～2 300℃）左右，可以获得 90%以上的致密度，选择适当添加剂和工艺参数，可以提高到 95%左右。

TiB_2 的无压烧结法致密化，原料粉体颗粒尺寸、尺寸分布以及杂质含量等明显影响其致密化动力学过程。要获得较高密度、较细晶粒的 TiB_2 陶瓷，除起始原料要细外，氧含量宜控制在 0.5%（质量分数）以下，同时，可采用 C 作为还原添加剂。

TiB_2 的烧结一般可以在真空环境或 Ar、H_2 气氛下进行，如果需采用石墨坩埚或石墨模具，需在石墨表面涂上氮化硼（BN）以防止 TiB_2 与石墨之间低共熔或发生反应。采用埋烧工艺可以有效防止由于 TiB_2 的高蒸气压而造成的挥发损失。

在 1 800℃以上、20 MPa 的条件下，热压烧结 TiB_2 的密度可达到 95%的理论密度以上，最高可以达到 99%的理论密度。由于异常晶粒长大以及 TiB_2 的线胀系数的各向异性，烧结制品容易产生残余应力应变和微裂纹。

J.H Park 采用 2.5%（质量分数）Si_3N_4 为烧结助剂，在 1 800℃热压烧结，可获得 99%理论密度以上的高致密度，平均晶粒尺寸仅为 3～4 μm，抗弯强度大于 800 MPa，断裂韧度大于 5.0 $MPa \cdot m^{1/2}$。Y_2O_3-Al_2O_3 体系也是较好的烧结助剂，通过热压烧结，抗弯强度可达 750 MPa，断裂韧度大于 6.9 $MPa \cdot m^{1/2}$。

无论是无压烧结还是热压烧结，原料活性是能否致密化的关键。除使用高活性的亚微米粉体外，硼化物粉体还可通过采用强化球磨的方式提高粉体的表面活性，也可采用添加少量过渡金属添加剂的方式。过渡金属添加剂有利于增加体积扩散、降低蒸气压、促进烧结并抑制异常晶粒长大，这些过渡金属添加剂包括 Co、Nb、Cr 和 Re 等。

液相烧结是低温烧结碳化物的方法，主要依靠添加较高含量的 Ni、Co、Cr 等金属或其硼化物来形成低温液相，而且相互之间有较好的的润湿性。对 TiB_2 而言，液相热压烧结要求金属含量为 5%～25%（质量分数），烧结温度从 2 100℃下降到 1 400℃。尽管液相烧结的温度大幅降低，但液相增强了物质迁移，同时会造成快速晶粒长大。液相热压烧结 TiB_2 的晶粒尺寸一般在 20 μm 以上。

另外，由于碳热还原是释放大量热的放热反应，可以采用自蔓延反应烧结法，一经引燃便无需外部加热，粉体合成和坯体烧结同时完成。

1.4 硼化钛基复相陶瓷材料的制备

TiB_2 基复相陶瓷材料的结构与性能由于所使用的黏结剂不同而略有差别，主要可以分为以下几大类。

（1）TiB_2－Fe－Mo 体系

TiB_2 粉末与铁粉和钼粉混合湿磨，制得的混合料经压制成形后，在 1 650℃惰性气氛中进行液相烧结，便可制得致密的 TiB_2－Fe－Mo 体系材料。钼在烧结过程中可明显地抑制 TiB_2 晶粒长大。如在未加钼的材料中，TiB_2 晶粒由 2 μm 长大到 15 μm，而添加钼的 TiB_2 基复相陶瓷材料的晶粒相对较细，其晶粒尺寸约为 4 μm 左右。微观结构分析指出，TiB_2－Fe－Mo 复相陶瓷的黏结相主要由亚微米晶粒尺寸的 Fe－Mo 合金组成，其中还包含少量的 Fe 相（由于溶解有 Mo 而呈现出畸变的晶格）、微量 TiB_2 和 β－TiB。

（2）TiB_2－Al－Ni 体系

采用 TiB_2 粉末与铝粉和镍粉进行混合湿磨方式混料。为防止材料中生成再生硼化物，通常在混合料中加入一定量的钛粉。混合料经压制成形后，在 1 650～1 700℃下进行液相烧结，便可制得 TiB_2－Al－Ni 系材料。

S.K.Bhaumik 等通过 TiB_2 粉末与铝粉和镍粉高压反应烧结和热压烧结的方法原位合成 NiAl 金属间化合物来提高 TiB_2 的烧结致密度与性能。研究发现，在 1 100℃以上，获得单相 NiAl 与 TiB_2，低于此温度则生成 Ni_2Al_3、Ni_3Al 等。高压反应烧结的 TiB_2 陶瓷的致密度可达 99%，断裂韧度和硬度分别为 3.9～5.7 $MPa \cdot m^{1/2}$ 和 10～20 GPa。

（3）TiB_2－Fe－Ni 体系

TiB_2－Fe－Ni 体系中，可采用富铁型黏结剂，也可使用富镍型黏结剂。无论使用哪种类型的黏结剂，其中均需加入钛或铝来纯化粉末，以防止在烧结过程中再生成硼化物。例如，在 Fe－Ni－Al 系黏结剂中，可根据需要选择富铁型、富镍型、金属间化合物的奥氏体或铁素体黏结剂。在 Fe－Ni－Al系中的富铁区内，成分约为 70%（摩尔分数）Fe＋30%（摩尔分数）Ni 的黏结剂特别受到关注，因为其形成的介稳奥氏体会发生应力诱发“马氏体”相变，从而可大大地提高材料的断裂韧度。

R.M.Wang 等研究了加入铝粉来纯化的 TiB_2-Fe-Ni 体系的显微结构。研究发现，当加入 25%的 Fe 时，形成了 Fe（Ni，Al，Ti）的层状相 FCC 结构，晶格常数为 $a = 1.068$ nm。图 2.6-5 给出了其高分辨像，从图中可以明显分辨出 TiB_2 和 Fe（Ni，Al，Ti）像。除此以外，基体中还出现了新形成的 β－Ni（Al，Fe）、γ′-（Ni，Fe)$_3$Al 相，而且增强相与基体结合紧密，界面清晰。

1.5 硼化钛材料的应用

硼化物陶瓷由于它们的高硬度和耐磨性而在机械方面得到广泛的应用。TiB_2 基金属陶瓷的硬度仅次于金刚石、立方氮化硼和碳化硼，高于氧化物和氮化物等陶瓷材料，还具有较高的强度和断裂韧度，可用来制备金属挤压模、拉丝模、喷沙嘴、密封件、切削刀具以及军用装甲构件、防弹板等结构材料和零件等。如在地质钻探中广泛应用的取岩芯钻孔，TiB_2 基材料刀片的耐磨性可保证取岩芯钻的高寿命。在这种条件下，镶嵌 TiB_2 基材料刀片的取岩芯钻头在钻花岗岩时的寿命为硬质合金刀片的 1.1～1.2 倍，而钻进速度则是其 1.2～1.3 倍。TiB_2 基材料已用于制造金属线材和管材拉丝模，在导纱器中 TiB_2 基材料比 Al_2O_3 基陶瓷材料具有更高的耐磨性。

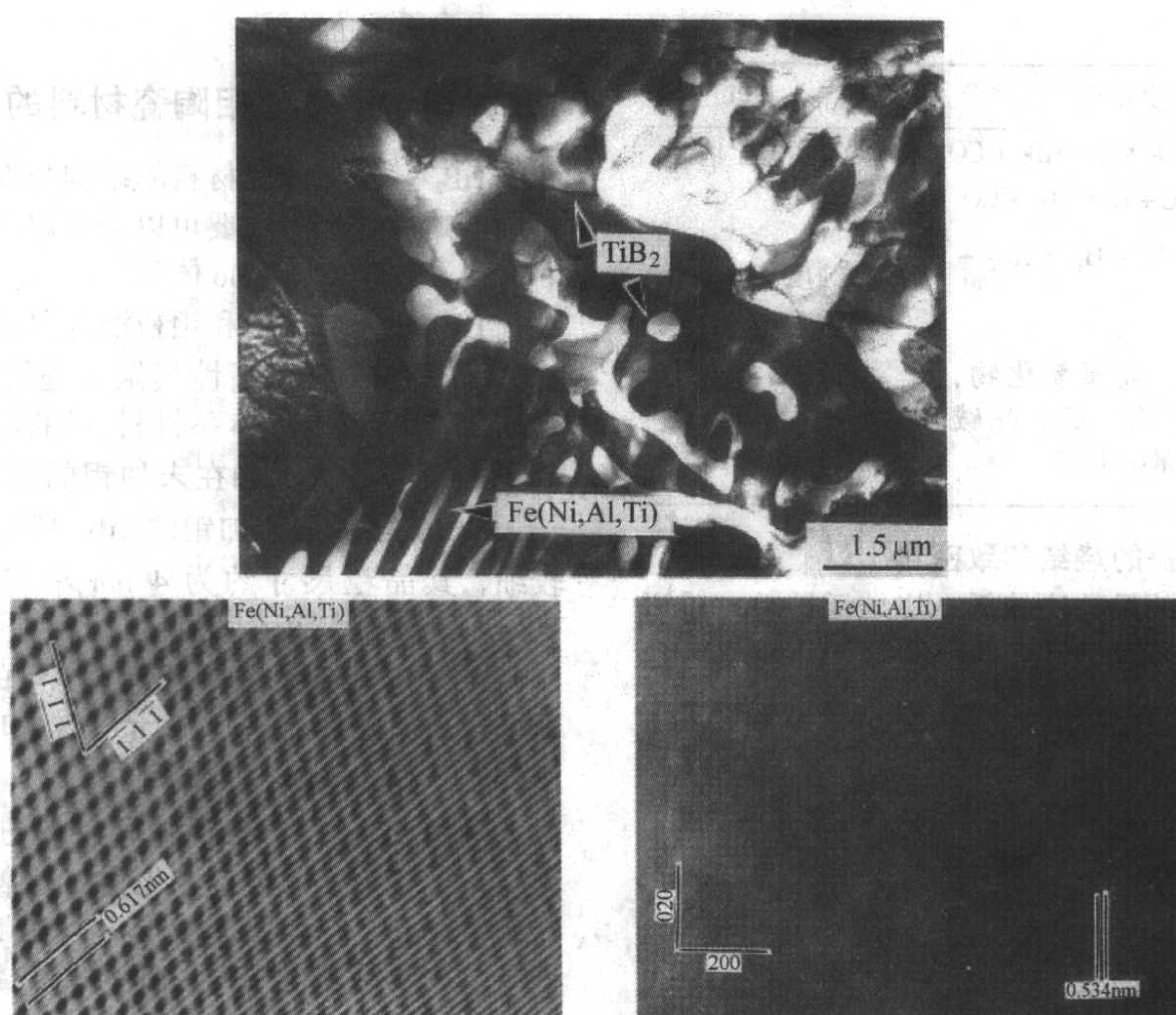


图 2.6-5 TiB_2-Fe-Ni-Al 体系的高分辨像

同时，TiB_2 陶瓷的导电以及耐熔融金属浸蚀的特性，使其可用作熔铝中的电极、铝电解槽阴极涂层材料、金属蒸发皿、发热体等。相对于传统 SiC 或 $MoSi_2$ 发热体而言，TiB_2 基发热体使用效果更好，使用温度可达 1 800℃以上，并且适用于在氧化和还原性介质中使用。TiB_2 基材料用作铝电解槽阴极涂层时也取得了极好的效果，与阴极未涂层的电解槽相比，极距由 5 cm 减小到 1.9 cm，生产率提高 20%～30%，电耗降低 15%～20%。

TiB_2 陶瓷还可用作各种复合材料的重要组元，如 TiB_2－TiC、TiB_2－TiN、TiB_2－TiC－SiC、TiB_2－TiC－Y_2O_3 等体系。TiB_2 与金属 Al 是陶瓷－金属体系中唯一可以完全润湿的体系，TiB_2－Al 合金广泛应用于航空、汽车、机床等行业的结构部件中。

由于 B 对热中子的高吸收截面特性，硼化物材料在核能应用方面作为关键的中子减速部件和防辐射部件等发挥着重要作用。

2 硼化锆陶瓷材料

二硼化锆 ZrB_2 具有高熔点和高硬度、导电导热性好、良好的中子控制能力等特点，在高温结构陶瓷材料、复合材料、耐火材料、电极材料以及核控制材料等领域中得到了人们的重视并在不断拓宽其应用。随着对它更深层次的研究，很多新的使用用途和前景被挖掘出来，特别是作为超高温陶瓷材料（UHTC）的最主要候选材料之一，它将在航空航天以及国防军工领域发挥越来越重要的作用。

2.1 硼化锆陶瓷的结构与制备

硼化锆 ZrB_2 和硼化钛一样，具有 AlB_2 型结构，排列方式是六方层状，是六方晶系 C32 型的准金属结构化合物。硼原子以六方形连接成无限层，中层间为金属原子所组成的层。B^- 外层有 4 个电子，每个 B^- 与另外三个 B^- 以共价键相连，形成正六角形的平面网络结构。多余的一个电子则形成离域的大 π 键结构。B^- 与 Zr^{2+} 由于静电作用，形成了离子键。在晶体结构中硼原子面和锆原子面交替出现构成二维网状结构，离域的大 π 键中的电子因为其可迁移性就决定了 ZrB_2 具有良好的导电性和迁移性，而硼原子面和锆原子面之间的 Zr—B 离子键以及 B—B 共价键的强键性决定了这种材料的高熔点、高硬度和稳定性。因此 ZrB_2 具有低密度（4.52 g/cm^3）、高熔点（3 040℃）、高硬度、高稳定性、良好的导电性、导热性和良好的抗腐蚀性等特点。

ZrB_2 是 B—Zr 体系中的重要物相，Massalski 相图（见图 2.6-6）指出其熔点为 3 250℃，但一般的文献认为其熔点为 3 040℃。ZrB_2 与元素 Zr 在接近 1 680℃以及含 86%（摩尔分数）Zr 发生低共熔反应。与 Ti－B 系相反，无 ZrB 或 Zr_3B_4 相存在。但有 ZrB_{12} 相存在，结构为 UB_{12} 型。

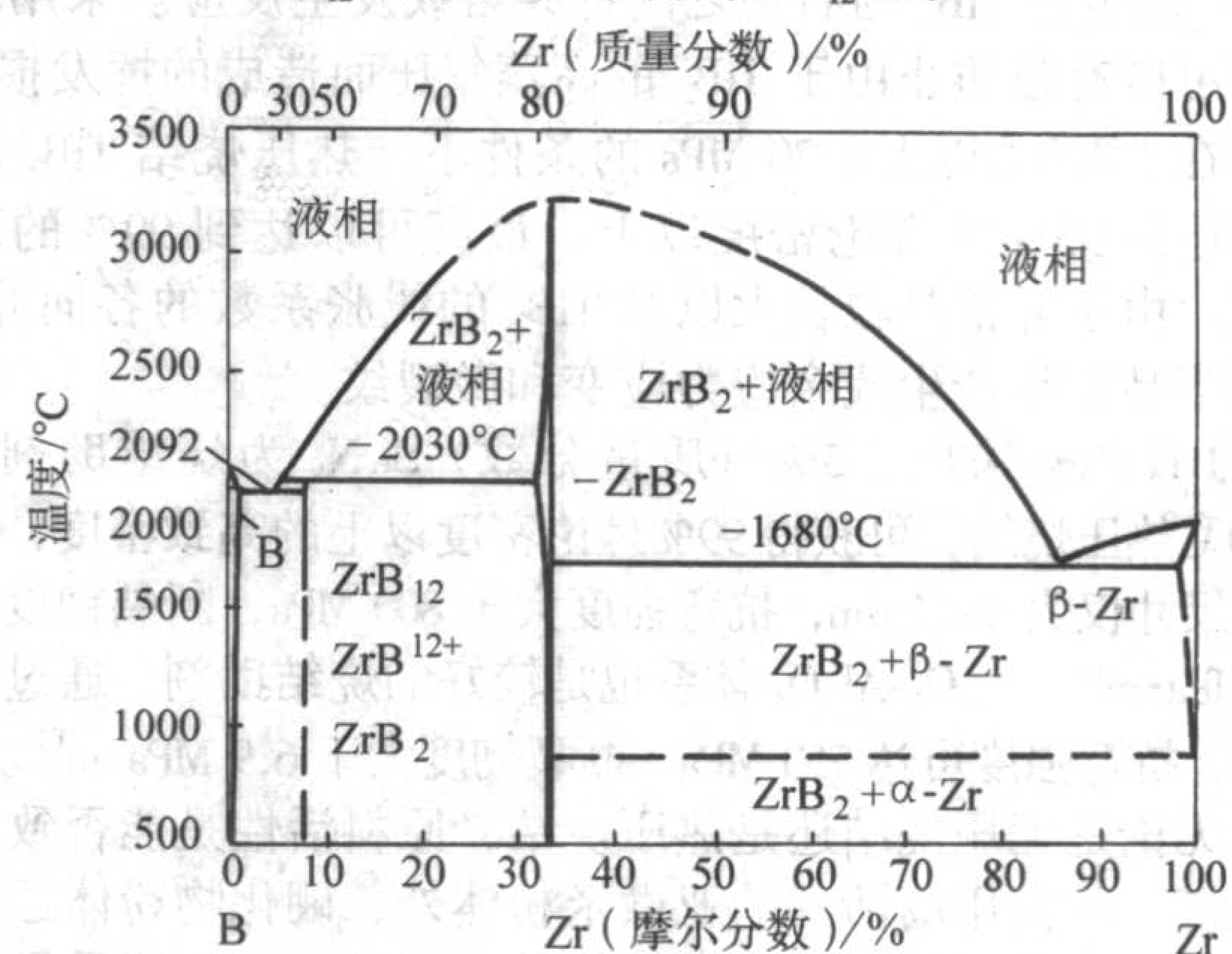


图 2.6-6 Zr-B 相图

锆与硼可生成 MB 和 MB_2 型硼化物，也可生成 ZrB_{12}。因此，硼化锆包括一硼化锆（ZrB）、二硼化锆（ZrB_2）、十二硼化锆（ZrB_{12}）。参阅关于二硼化物的化学活性的报告时必须多加小心，因物相纯度和分散状态对它们的性质有重要的影响。一硼化锆 ZrB 具有面心立方晶格，在 3.3K 时它便成为超导体。二硼化锆 ZrB_2 是硼化锆的主要存在形式，具有金属性并结晶成六方层状晶格，在很宽的温度范围内稳定存在，工业生产制得的硼化锆多是以 ZrB_2 为主要成分。

二硼化锆与水不发生反应，不溶；与酸的水溶液反应会放出氢；可将浓硫酸还原成二氧化硫；大多数氧化酸（如硝酸）能与二硼化物反应。氟与二硼化物猛烈反应生成金属四

氟化物。热碱液与硼化物缓慢地反应。十二硼化锆 ZrB_{12} 也具有金属性，为立方系晶体，硼原子组成 B_{12} 立方八面体的高分子队列，金属原子处在孔穴中被 8 个 B_{12} 单位所包围，使每个金属原子有 24 个最邻近的硼原子。

ZrB_2 的基本物理性质见表 2.6-4。

表 2.6-4　ZrB_2 的基本物理性质

相对分子质量	密度 /g·cm^{-3}	熔点 /℃	比热容 (298 K)/J·(K·mol)$^{-1}$	生成热 /kJ·mol^{-1}	线胀系数 /10^{-6}K^{-1}	电阻率 /μΩ·cm	显微硬度 /GPa
112.8	6.09	3 040	48.242	-301.7	5.5	7~10	22.10

ZrB_2 陶瓷粉末的传统制备方法和工业制备方法见表 2.6-5。

表 2.6-5　硼化钛粉体的制备方法

制备方法	主要反应	特　点
直接反应	$Tr + B \rightarrow TrB_2$	实验室制备方法，易得到化学计量硼化钛，成本高、纯度高，但 B 损失量大
硼还原法	$ZrO_2 + B \rightarrow ZrB_2 + 2BO$	
金属还原氧化物、卤化物	$ZrO_2 + B_2O_3 + Na \rightarrow ZrB_2 + Na_2O/BX_3 + Zr \rightarrow ZrB_2 + ZrX_4$	需除去 Na_2O 或 ZrX_4
碳热还原法	$ZrO_2 + B_2O_3 + C \rightarrow ZrB_2 + CO$ $ZrO_2 + B_4C + C \rightarrow ZrB_2 + CO$	典型的工业制备
氢还原法	$ZrCl_4 + BCl_3 + H_2 \rightarrow ZrB_2 + HCl$	高纯度
熔盐电解法	将硼砂、金属氧化物、氧化硼熔于卤（硼）化碱（碱土）金属中电解	电流效率低

硼化锆的烧结行为与硼化钛非常相似。与其他过渡族金属硼化物一样，ZrB_2 在高温下的自扩散系数小，即使在 2 200℃以上高温，通过无压烧结实现致密化也十分困难。因此主要通过添加烧结助剂来实现无压烧结。通常是在 2 000~2 200℃通过加入金属黏结剂来实现无压烧结，但金属黏结剂往往会导致材料高温性能的急剧下降。因此，复合材料体系或烧结助剂的选择对 ZrB_2 材料的高温性能至关重要。如含有 3.0%（体积分数）Ni 的 ZrB_2，在 800~1 000℃范围内，其强度就下降了 36%。一般而言，高熔点化合物对高温性能的影响要小很多。最为成功的例子是采用碳化硅作为烧结助剂和增强剂。Missouri－Rolla 大学陶瓷工程系的 W.Fahrenholtz 报道，在加入 30%（体积分数）SiC 以后，ZrB_2－SiC 的强度由 ZrB_2 的 550 MPa 提高到 1 000 MPa，断裂韧度由 3.5 MPa·m$^{1/2}$ 提高到 5.0 MPa·m$^{1/2}$，材料的抗氧化性能也有明显改进。

目前比较受关注的硼化锆复合材料体系有：ZrB_2－ZrC、ZrB_2－SiC、ZrB_2－SiC－C、HfB_2－SiC、ZrB_2－SiC、ZrB_2－ZrC－SiC 等。

相比较而言，热压烧结是更为有效的硼化锆陶瓷的烧结方法，在工业应用方面大多采用热压烧结的方法。为了获得致密的烧结体，仍需在热压烧结的过程中引入适当的烧结助剂。通过加入第二相甚至第三相来改善其烧结特性。通常以金属黏结剂、碳化硅、氮化硅、碳、稀土元素 La 作为烧结助剂。意大利陶瓷技术研究所（Research Institute for Ceramics Technology），通过在 ZrB_2 中加入 Si_3N_4 作为烧结助剂，在 1 700℃进行热压烧结获得了近乎完全致密的材料。

放电等离子烧结是一种新型的压力烧结过程，对于常规方法难以烧结的材料是一种非常有效的烧结方法，与传统的烧结过程相比，它可以在低温下、更短的时间内实现烧结。在 1 800℃下保温 5 min，即可获得致密的硼化锆基复相陶瓷材料。

2.2　硼化锆陶瓷的应用

与 TiB_2 相类似，ZrB_2 曾被用作结构部件如轴承、喷嘴和注射成形模具、阀和密封件。以 ZrB_2 和石墨为原料制成的套管式热电偶具有比常用的金属热电偶和辐射温度计更优良的抗熔融金属的浸蚀、抗活性气体腐蚀等性能，经证明可在 1 200~1 600℃内置于氧化气氛中工作，在铁连铸设备中可连续测温达 140 h 以上。硼化锆还可用作等离子加工用电极材料。采用热压硼化锆、液相浸透 Cu 的方法制成的 ZrB_2－Cu质电极，通过电流放电加工法（EDM 法）进行性能测试，具有比传统 C、Cu 电极优异的高切割率及极低的磨损率。同时，ZrB_2 对于熔融的金属、矿渣和盐类有耐蚀性，已被用作钢铁工业中连续测温保护管、连铸二次加热电极等。

ZrB_2 最受关注的用途之一，是超高温结构陶瓷的主要候选材料，主要应用于涡轮机叶片、燃烧室衬里、火箭喷嘴、未来超高音速飞行器或中远程导弹尖锐鼻锥、翼前缘部件等。但由于材料本征特性的限制，单相硼化锆陶瓷难以满足上述苛刻的应用要求，ZrB_2 基复相陶瓷材料将是超高温用途的主要方向。

编写：黄政仁（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第7章　纤维增强陶瓷基复合材料

1　概述

20世纪60年代以来，复合材料的研究与发展已引起科技工作者的广泛关注。然而，复合材料的应用却有着悠久的历史，在古老的中华文明中，中国古代将稻草与泥浆混合制成砖坯可谓是最古老的复合材料的应用实例之一。近代建筑中，人们所熟知的钢筋增强混凝土是现实生活中最典型的复合材料的应用，它赋予建筑结构及构件优越的性能以及更高的可靠性。

纤维增强复合材料主要包含高强度高模量的纤维、与纤维相结合的基体及纤维与基体间的界面。在复合材料中，纤维起着承受载荷的作用，基体除固定纤维的排布和方向、在一定程度上保护纤维免受环境的侵蚀破坏外，还作为载荷传递介质，通过界面将载荷传递到纤维增强体上。商业化应用的纤维主要包括各种类型的玻璃纤维和碳纤维以及纺伦纤维等，另外如硼纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维等，目前还处于研究与应用开发阶段。其中，碳化硅纤维的发展较为成熟。复合材料的基体有多种选择，可以是聚合物、金属和陶瓷，所形成复合材料的性质可通过纤维含量、纤维的分布与排列方式、基体的组分及显微结构等来调节和控制。通常在复合材料中，纤维和基体均保持其固有的化学和物理特性，而其复合材料则具有纤维和基体单独存在时所不具备的一些性能。

在复合材料体系中，纤维增强聚合物基复合材料已在国民经济及国防军工中发挥重要的作用。但是由于聚合物是由碳、氢组成的，严重限制其应用温度。陶瓷材料本身强度高、硬度大、耐高温、抗氧化、有很好的耐磨性和耐化学腐蚀性以及线胀系数小、密度低等一系列的优点，是其他类别的材料（如金属和聚合物等）所不具备的，但陶瓷材料对裂纹、气孔和夹杂物等微观缺陷很敏感，使得陶瓷材料的脆性很大，限制了陶瓷材料的应用，如果能够解决陶瓷材料的脆性问题，将是极为理想的高温结构材料。

为了实现这个目标，广大材料工作者做出了巨大的努力。研究发现，通过控制晶粒、相变、晶须或将第二相材料引入陶瓷基体中能够提高陶瓷的韧度。主要是在裂纹扩展过程中使裂纹偏转，增加裂纹的扩展路径来提高陶瓷基复合材料的韧度，但增韧效果有限，目前这些途径的临界应力强度因子 K_{IC}不超过 12 MPa·m$^{1/2}$。而一般情况下应用高强度、高韧度的纤维作为增强体，增强陶瓷基复合材料的临界应力强度因子 K_{IC}值都在 20 MPa·m$^{1/2}$左右，并且依据纤维增强体不同，K_{IC}值可能达到 30 MPa·m$^{1/2}$，并且比例极限应力和最大断裂应力都能够得到比较大的提高。由于纤维增强陶瓷基复合材料中纤维的承载作用，使其对裂纹等缺陷不敏感，表现出类似金属的特性，同时由于其较低的密度和高温下的稳定性，使得研究和应用备受关注。

连续纤维增强陶瓷基复合材料之所以能够达到较好的增强效果，主要是由于当裂纹在基体中扩展遇到纤维时将沿着纤维与基体界面扩展使得裂纹偏转，进而使纤维脱黏、裂纹被纤维桥联，再到纤维断裂，最后纤维从基体中拔出。由于在裂纹偏转，纤维的脱黏、桥联、断裂和拔出的一系列过程中，极大地吸收了能量，使得复合材料不发生迅速破坏。由于纤维具有高的断裂应变，从而赋予纤维增强陶瓷基复合材料高的断裂韧度，同时也决定了复合材料承受载荷的能力。

纤维增强陶瓷基复合材料所具有的一系列特性，使其在商业和军事上的潜在应用前景非常突出，如航空发动机的燃烧室、尾喷管，空间飞行器的热结构件，工业用热交换器，高速运载工具（或飞行器）的刹车片等，也使得纤维增强陶瓷基复合材料一直是许多国家的研究重点。本章将对陶瓷基复合材料的一般特性、制备工艺、结构与性能、评价技术以及应用领域等方面的内容进行简要描述，更详细的内容请参阅《中国材料工程大典——复合材料卷》。

2　纤维增强陶瓷基复合材料的一般特性

2.1　纤维

纤维是纤维增强陶瓷基复合材料的增强体，纤维在复合材料中主要起到骨架作用并承受载荷。纤维以及界面对于复合材料的有效性起关键性作用：在基体开裂过程中，保持复合材料的完整性，提高材料抵抗破坏的能力。

许多材料特别是脆性材料在制成纤维后，其强度远远超过块状材料的强度，其主要原因是：实物体愈小，表面和内部包含的能导致脆性断裂的缺陷的可能性愈小。并不是所有的纤维都能作为陶瓷基复合材料的增强体，作为结构材料的纤维增强体主要考虑的是材料在制备和使用过程中的热力学稳定性。高强高韧度陶瓷基复合材料的理想纤维为：

① 连续纤维，有一定的体积分数并且尽量在基体中分布均匀；

② 高的长度直径比；

③ 小直径，纤维直径必须小于某个临界直径；

④ 弹性模量要匹配，一般纤维的强度、弹性模量大于基体材料；

⑤ 在氧化气氛中或其他恶劣条件下具有保持高强度的能力；

⑥ 高的抗蠕变能力；

⑦ 纤维的线胀系数要与基体匹配；

⑧ 纤维与基体有较好的化学相容性。

另外，纤维在最高应用温度时，纤维晶粒长大应小于20%，从而使纤维的强度降低小于10%，也需要考虑纤维的蠕变应变和蠕变断裂寿命。例如当纤维的应变大于1%时，由于增加了复合材料的变形，以及纤维的相互接触，材料尺寸的不变性难以保证。根据以上这些原则，目前作为陶瓷基复合材料增强体的纤维主要有氧化物纤维和非氧化物纤维，如氧化铝纤维、莫来石纤维、碳纤维、碳化硅纤维等。

2.1.1　氧化物纤维

氧化物纤维耐高温，抗氧化性能优于非氧化物纤维（碳纤维、碳化硅纤维等），但高温时氧化物有很高的扩散能力，使得氧化物纤维的高温抗蠕变能力较低、断裂应变小，而且纤维中含有一定的玻璃相，也会影响纤维的高温性能。提高纤维晶粒度能够提高纤维的抗蠕变能力，但同时会降低纤维的强度。目前，研究得比较多的氧化物纤维是氧化铝及氧化铝基纤维，如氧化铝（Al_2O_3）、钇铝石榴石（YAG）和莫来石（$3Al_2O_3$-$2SiO_2$）等。氧化铝纤维的研究是从20世纪60年代末70年代初开始的，主要是出于以下两个原因：①满足大直径耐热纤维取代超微石棉纤维作为热绝缘材料的需要；②作为高温复合材料增强体的连续耐热纤维的需求不断增强。

氧化物纤维主要采用化学法（如溶胶-凝胶法或金属有

机盐法）制备。该方法首先将氧化铝前驱体与无机添加剂（如氧化硅前驱体）或有机添加剂混合，来调节前驱体的化学组成并获得适合纺丝的黏性液体。将纤维前驱体制成一种稀溶液使其通过过滤除去粒状杂质，过滤后，纤维前驱体经干燥除去过量溶剂形成一种黏性的纺丝浆料。多数氧化物纤维采用干纺法，即将挤出的连续丝在纺丝过程中挥发掉溶剂（通常是水）形成刚性的纤维"毛坯"，然后经 300～500℃热处理将前驱体中的挥发物除去形成陶瓷纤维，再经过 800℃以上温度的热处理使其结晶成为 Al_2O_3 或其他组分的陶瓷纤维，纤维的烧结致密化可以在晶化过程之前或之后进行。氧化铝纤维最具有吸引力的特点是它本身所固有的优良的抗氧化特性和高温稳定性。氧化铝纤维可在空气中加热到 1 000～1 100℃而不会有任何可觉察到的强度损失，但是氧化铝基纤维相对于其他共价非氧化物纤维具有较低的断裂应变能，而且高于该温度时，氧化铝晶粒长大促使纤维逐渐脆化，抗蠕变能力降低。

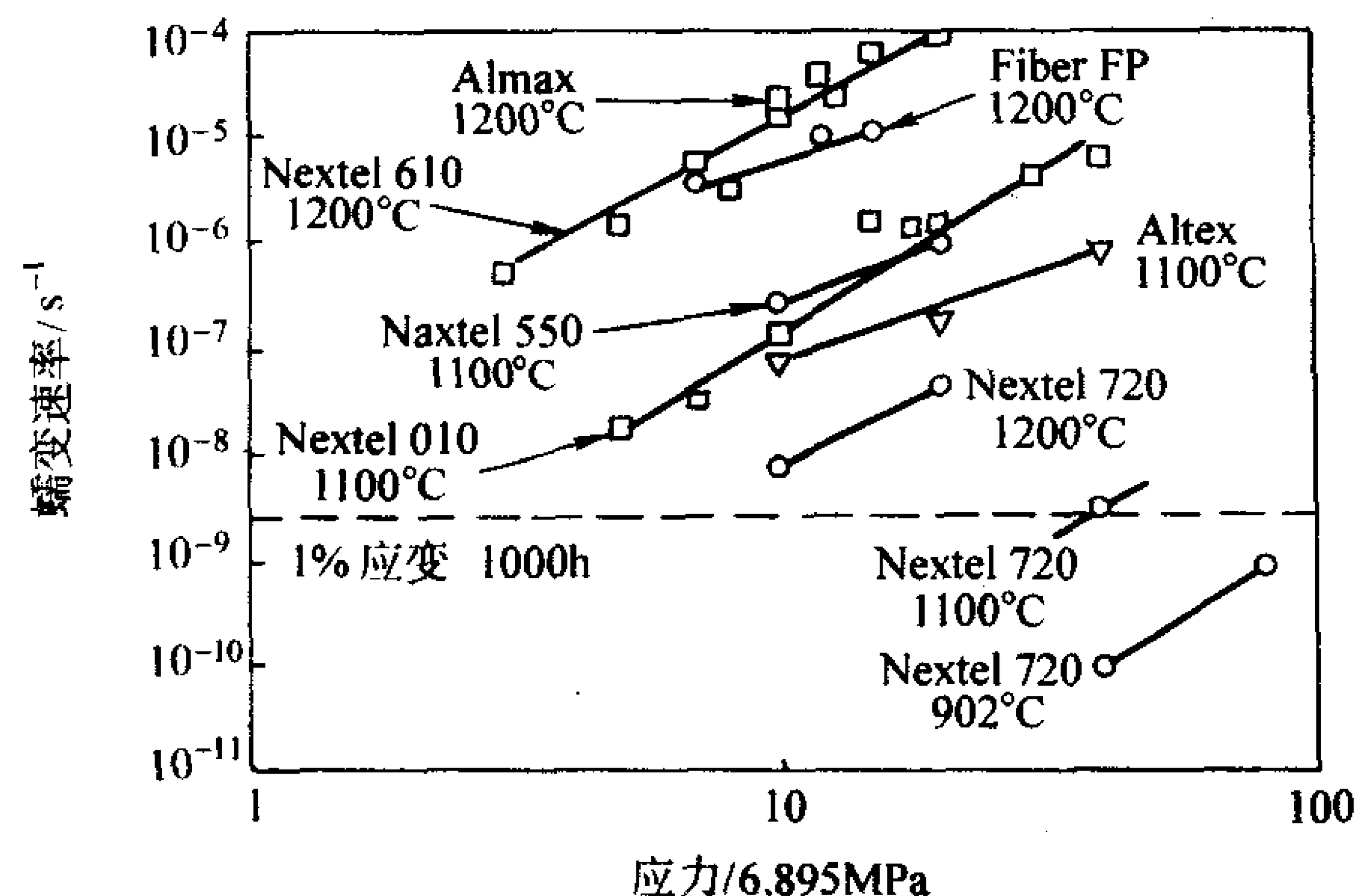


图 2.7-1 氧化物纤维在不同温度下的蠕变速率

氧化铝在 1 000℃以上转化成致密的 α-Al_2O_3，而 α-Al_2O_3 纤维具有较高的抗蠕变性能。但是结晶性好和致密度高的 α-Al_2O_3 纤维制备非常困难。研究发现，多晶氧化物纤维结构中含有第二相或细长晶粒时（如钇铝石榴石、莫来石）可以抑制 α-Al_2O 晶粒的长大，从而可以在一定程度提高高温抗蠕变性能，如图 2.7-1 所示。Nextel 720 在室温时弹性模量和抗拉强度分别为 260 GPa 和 2.1 GPa，由于针状莫来石（55%，体积分数）包围在 Al_2O_3 颗粒周围，抑制了纤维的蠕变，从而提高了纤维的抗蠕变能力。在温度高于 1 400℃，5 h 后才出现强度的降低。无论如何，通过控制纤维的相组成、显微结构以及采用掺杂的方式降低扩散速率、抑制晶粒生长等，可以提高氧化物纤维的抗蠕变能力，同时不降低纤维的力学性能，这些方面仍然是研究关注的重点。各种氧化铝基纤维的性质见表 2.7-1。

表 2.7-1 氧化铝基纤维的成分和性质

纤维类型	市场代号	成 分（质量分数）/%	直径 /μm	密度 /g·cm⁻³	强度 /GPa	破坏应变 /%	弹性模量 /GPa
α-Al_2O_3 纤维	FT	$99.9Al_2O_3$	20	3.92	1.2	0.29	414
	Almax	$99.9Al_2O_3$	10	3.6	1.02	0.3	344
	610	$99Al_2O_3$；$0.2\sim0.3SiO_2$ $0.4\sim0.7Fe_2O_3$	10～12	3.75	2.6	0.7	370
Al_2O_3-SiO_2 纤维	Saffil	$95Al_2O_3$；$5SiO_2$	1～5	3.2	2	0.67	300
	Altex	$85Al_2O_3$；$15SiO_2$	15	3.2	1.8	0.8	210
	312	$62Al_2O_3$；$24SiO_2$ $14B_2O_3$	10～12 或 8～9	2.7	1.7	1.12	152

续表 2.7-1

纤维类型	市场代号	成 分（质量分数）/%	直径 /μm	密度 /g·cm⁻³	强度 /GPa	破坏应变 /%	弹性模量 /GPa
Al_2O_3-SiO_2 纤维	440	$70Al_2O_3$；$28SiO_2$ $2B_2O_3$	10～12	3.05	2.1	1.11	190
	720	$85Al_2O_3$；$15SiO_2$	12	3.4	2.1	0.81	260

2.1.2 非氧化物纤维

非氧化物陶瓷纤维是纤维增强陶瓷基复合材料最重要的增强体，具有优异的耐高温抗氧化性能。主要的非氧化物纤维是 Si 基纤维，其显微结构是以晶态、非晶态或晶态和非晶态的混合形式存在，尽管一些其他形式的纤维如 Si_3N_4、B、BN、HfC 等也有研究，但主要还是集中在 Si 基陶瓷纤维。

（1）碳化硅纤维

碳化硅纤维是一种高强度、高模量的陶瓷纤维，高温抗氧化性能优异，所以碳化硅纤维是陶瓷基复合材料最重要的增强体之一。主要的制备方法如下。

1）化学气相沉积法　CVD 法是最早用于商业化制备非氧化物陶瓷纤维的方法，主要是通过碳化硅有机前驱体（CH_3SiCl_3）在反应室内分解生成 SiC：



$$CH_3SiCl_3 \xrightarrow{\Delta} SiC + 3HCl$$

SiC 沉积在钨丝或碳丝载体周围，形成钨芯或碳芯 SiC 纤维，将纤维从反应室底部抽出，并用卷筒绕取。制备出的 SiC 纤维以 β-SiC 为主，在芯丝表面含有少量的 α-SiC。该种纤维主要用于增强金属基复合材料和金属间化合物，但通过 CVD 制备的 SiC 纤维直径大（一般大于 75 μm）、硬度大，不适合编织。

2）有机前驱体裂解法　有机前驱体转化法制备 SiC 纤维首先是由日本东北大学 Yajima 教授在 20 世纪 70 年代中期开发的，随后由 Nippon Carbon 和 Ube Industries 商业化，商品名分别为 Nicalon 和 Tyranno。其主要制备过程是首先将有机前驱体熔融纺丝（或溶体纺丝，即干纺），然后通过交联（不熔化处理）以防高温下熔融，最后经高温热解形成 SiC 陶瓷纤维，如图 2.7-2 所示。上述过程的原理很简单，但制备高性能 SiC 纤维需要高纯的有机前驱体、高质量的纺丝技术以及减少在纺丝、交联、热解和上胶过程中的污染和机械损伤等。裂解法制备 SiC 纤维所用的前驱体可为聚碳硅烷（polycarbosilane，PCS）或聚钛碳硅烷（polytitanocarbosilane，PTC）等。PCS 的相对分子质量约为 1500 左右，制备 SiC 纤维要困难些，而在聚合物中加入 2%左右的 Ti 能够促进纤维的形成，而且 Ti—C 键的存在可以提高纤维的高温抗热震性能。裂解过程中由于生成许多小分子（—CH_3）可能进一步裂解，所以纤维中有一定的残余碳，在一定制备条件下纤维中还存在一定的氧。

由于较早研究的 SiC 纤维含有 β-SiC、游离碳和无定形 SiC_XO_Y，特别是在 Nicalon 纤维中无定形的 SiC_XO_Y 含量比较高。升高温度，若在低氧条件时，由于 β-SiC 结晶、晶粒生长以及纤维主动氧化生成 SiO（g）和 CO（g），导致纤维产生缺陷，促使纤维严重降解，强度严重下降；而在氧含量较高时，纤维出现被动氧化，生成 SiO_2（s）和 CO（g），使得纤维表面出现一层 SiO_2 能够保留一定的强度，但富氧晶界相的存在，使得纤维的蠕变增加，抗蠕变性能降低。温度在 1 000℃以下时，SiC 纤维的强度和模量没有明显的变化；在 1 000～1 400℃，纤维的强度和模量稍有下降；温度达到 1 400～1 500℃时，由于 Si-C-O 的分解、SiC 晶粒的长大，导致纤维的抗拉强度迅速下降。

为了满足应用的要求，需要研究耐高温的陶瓷纤维。近年来国际上（以日本为主）开发了具有近化学计量组成、结晶良好的 SiC 纤维（如 Hi－Nicalon S 和 Tyranno SA），这些纤维具有优良的耐高温、抗氧化、抗蠕变能力。制备这类纤维的过程主要经过两步：第一步，在 1 300℃裂解生成富氧的 SiC 纤维，然后在 1 500～1 700℃之间排除 CO，最后在 1 800℃烧结得到近化学计量的 SiC 纤维（如 Hi－Nicalon S 的 C/Si 为 1.05）。这种纤维同时具有氧含量低、结晶性比较好等特点，可提高 SiC 纤维的抗蠕变能力和高温稳定性。几种具有代表性的碳化硅纤维的性能比较见表 2.7-2。最近开发出新一代（即第三代）SiC 纤维，纤维的直径为 7.5 μm，抗拉强度达到 410 GPa。

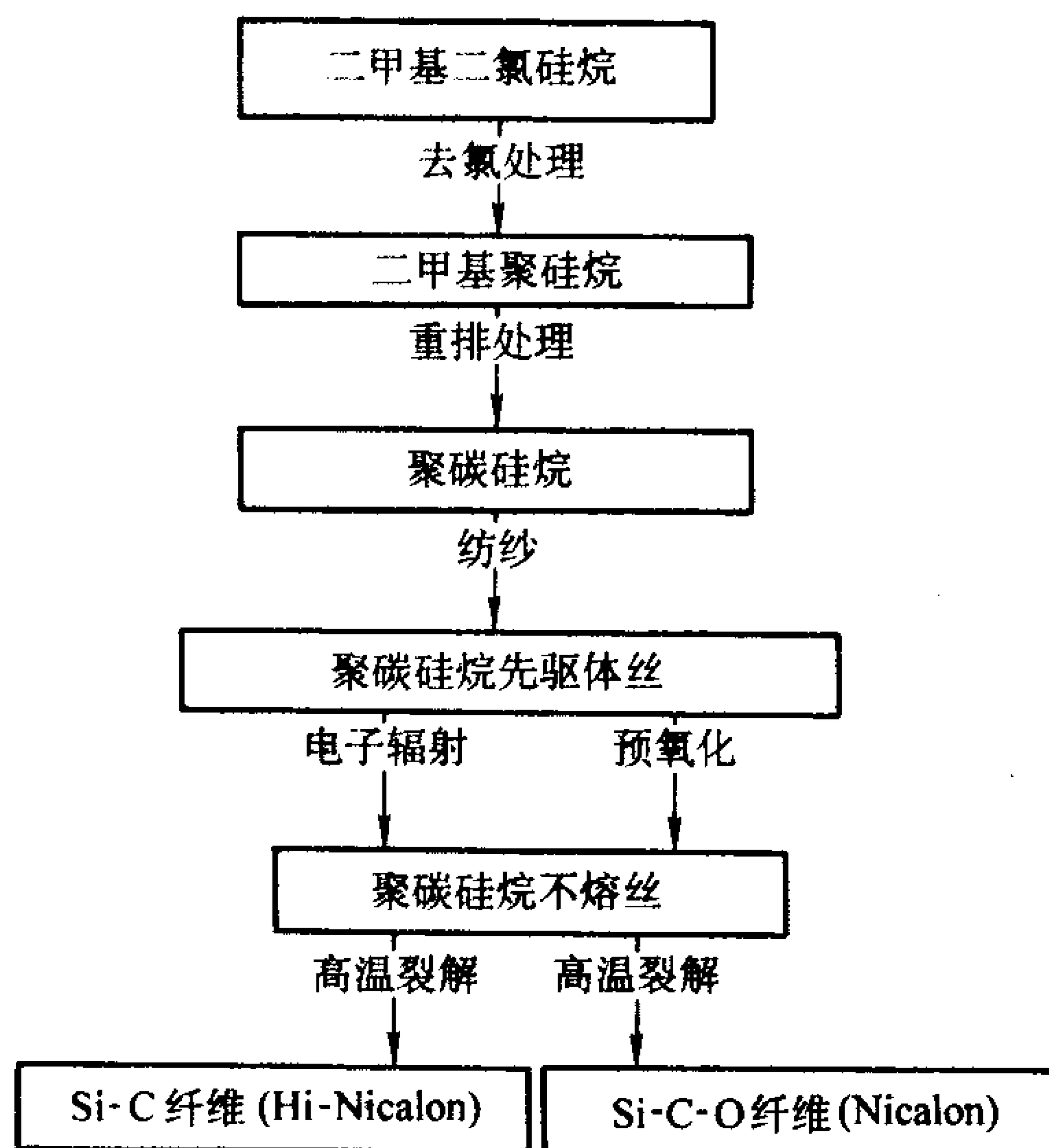


图 2.7-2　SiC 基纤维制备工艺

表 2.7-2　碳化硅纤维的成分和性质

纤维类型	市场代号	成分（质量分数）/%	直径/μm	密度/g·cm^{-3}	强度/GPa	破坏应变/%	弹性模量/GPa
Si-C纤维	Nicalon NLM 202	56.6Si；31.7C；11.7O	14	2.55	2.0	1.05	190
	Hi－Nicalon	62.4Si；37.1C；0.5O	14	2.74	2.6	1.0	263
	Tyranno Lox－M	54Si；31.6C；12.4O；2.0Ti	8.5	2.37	2.5	1.4	180
	Tyranno Lox－E	54.8Si；37.5C；5.8O；1.9Ti	11	2.39	2.9	1.45	199
近化学计量的SiC纤维	Hi－Nicalon S	SiC＋O＋C	13	3.0	2.5	0.65	375
	Tyranno SA	SiC＋O＋C＋Al	10	3.0	2.5	0.75	330
	Sylramic	SiC＋O＋C＋TiB_2	10	3.1	3.0	0.75	390

（2）氮化硅纤维

氮化硅纤维具有类似于碳化硅纤维的特性。Si_3N_4 纤维具有线胀系数及热导率小、抗冲击性能好等优良特性。表 2.7-3 列出了 Si_3N_4 纤维和碳化硅纤维的性能比较。如 Sinber 氮化硅纤维在氮气条件下，1 300℃时强度和弹性模量达到最大，超过此温度由于 α－Si_3N_4 的结晶，其性能将大幅下降；而在空气中，温度升高，强度也随之降低。

制备氮化硅纤维常采用前驱体成纤法，如从聚碳硅烷胺化来制备（反应机理见图 2.7-3），通过熔融纺丝或溶液干法纺丝，再经过电子束辐射进行不熔化处理，最后在氨气或氮气条件下高温转化为氮化硅纤维。

表 2.7-3　氮化硅纤维与碳化硅纤维的性能比较

项目	Si_3N_4 纤维	SiC 纤维
纤维直径/μm	15	15
密度/（g/cm^3）	2.3	2.3
抗拉强度/GPa	2.0	2.4
弹性模量/GPa	120	140
电阻率/Ω·cm	10^{13}	10^8

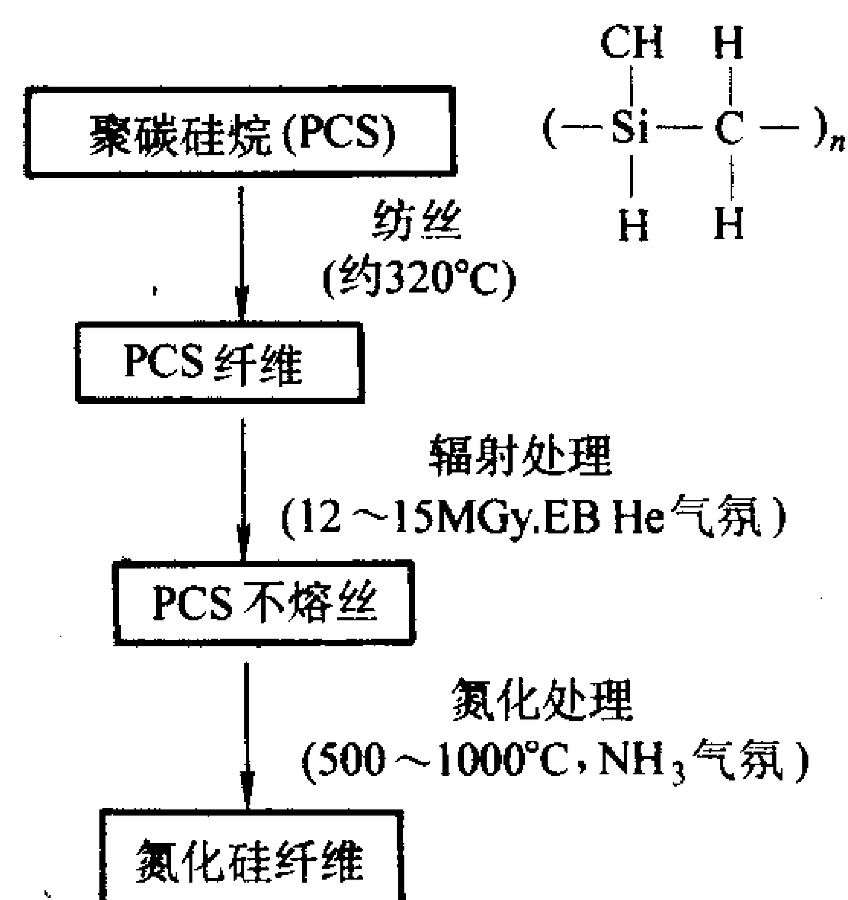


图 2.7-3　由 PCS 胺化转化 Si_3N_4 纤维工艺

2.1.3　碳纤维

碳纤维包括聚丙烯腈（PAN）基碳纤维、黏胶（rayon）基碳纤维和沥青（pitch）基碳纤维。碳纤维具有非常优异的高温性质，是目前唯一能够在无氧条件下承受 3 000℃以上温度而没有强度下降的纤维。但是碳纤维对氧敏感，在氧化气氛下，在 250℃就能明显发现纤维被氧化的现象。目前，碳纤维先进复合材料的增强体的弹性模量为 240～400 GPa，抗拉强度为 2～4 GPa。

制备碳纤维最常用的方法是用聚丙烯腈（PAN）作为前驱体裂解，制备工艺如图 2.7-4 所示。最重要的阶段是在空气中的预氧化阶段和炭化阶段，炭化阶段需要加一定的载荷防止纤维收缩。碳纤维的最终性能取决于炭化和石墨化温度，在 1500℃左右处理时纤维强度最大，随着温度从 1 500℃升至 3 000℃，弹性模量不断增加。这与碳纤维在惰性气体下热处理的结果是一致的（见图 2.7-5）。

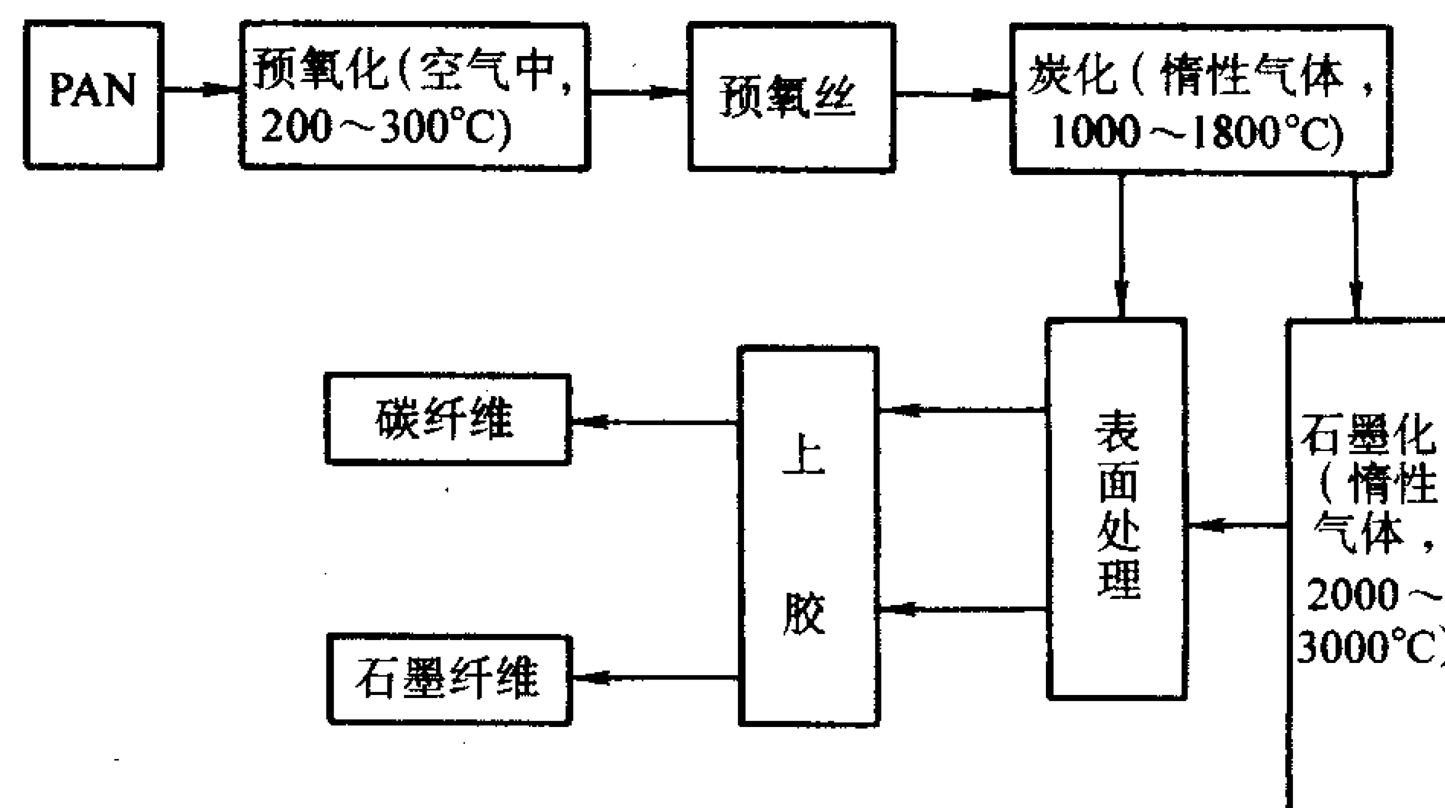


图 2.7-4　PAN 制备碳纤维工艺图

除了采用 PAN 方法制备碳纤维外，还可利用沥青作为原料，把沥青转化为纤维的前驱体，然后采用类似于 PAN 制备碳纤维的方法。用中间沥青相制备的碳纤维易于石墨化，易制得高模量碳纤维，而且结构更接近于石墨结构，所以具有更高的弹性模量，甚至高达 900 GPa，相当于 PAN 基石墨纤维的 1.5 倍，接近于石墨模量的理论值（1 060 GPa）。而且由于纤维表面含有较低的活性物质，使得纤维在基体中

具有更高的抗氧化性和稳定性。制备黏胶基碳纤维是利用天然纤维素制备碳纤维，是在 PAN 基纤维的基础上增加了水洗和浸渍催化剂两道工序，这在一定程度上增加了生产成本。

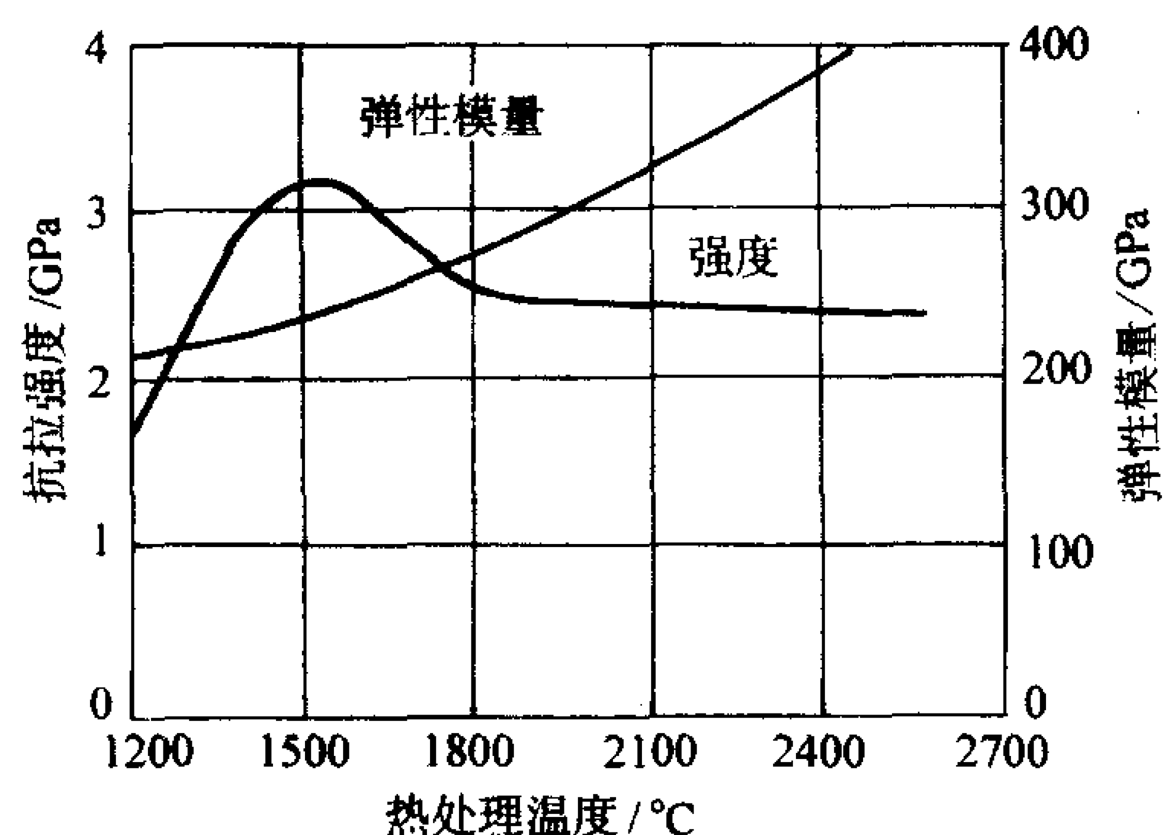


图 2.7-5 碳纤维的强度和模量与最终热处理温度的关系

2.2 陶瓷基复合材料增强体的增强形式

采用连续纤维作为增强体增强陶瓷基复合材料，纤维在基体中的取向、各方向的纤维配置与含量，决定着复合材料的力学性能和其他性能。通过对纤维配置方向与含量的设计，可以对这些性能进行调节，而这些调节是由纤维编织体的编织方式来实现的。

2.2.1 一维纤维增强体

一维纤维增强体也称为纱线，是由一根或多根连续纤维组成，也可以由非连续纤维加捻形成束丝以及连续纤维加捻形成多股束丝，如图 2.7-6 所示。制备陶瓷基复合材料时可以根据需要选择纱线的形式，也可以根据不同孔隙的结构来选择不同形式和长度的纱线来编织二维或三维纤维编织体。这种增强方式的优点是：能够充分发挥纤维的轴向性能。但这种方式存在明显缺点：垂直于层面的方向强度低，抗冲击能力差，在使用过程中容易发生分层破坏和层间开裂。

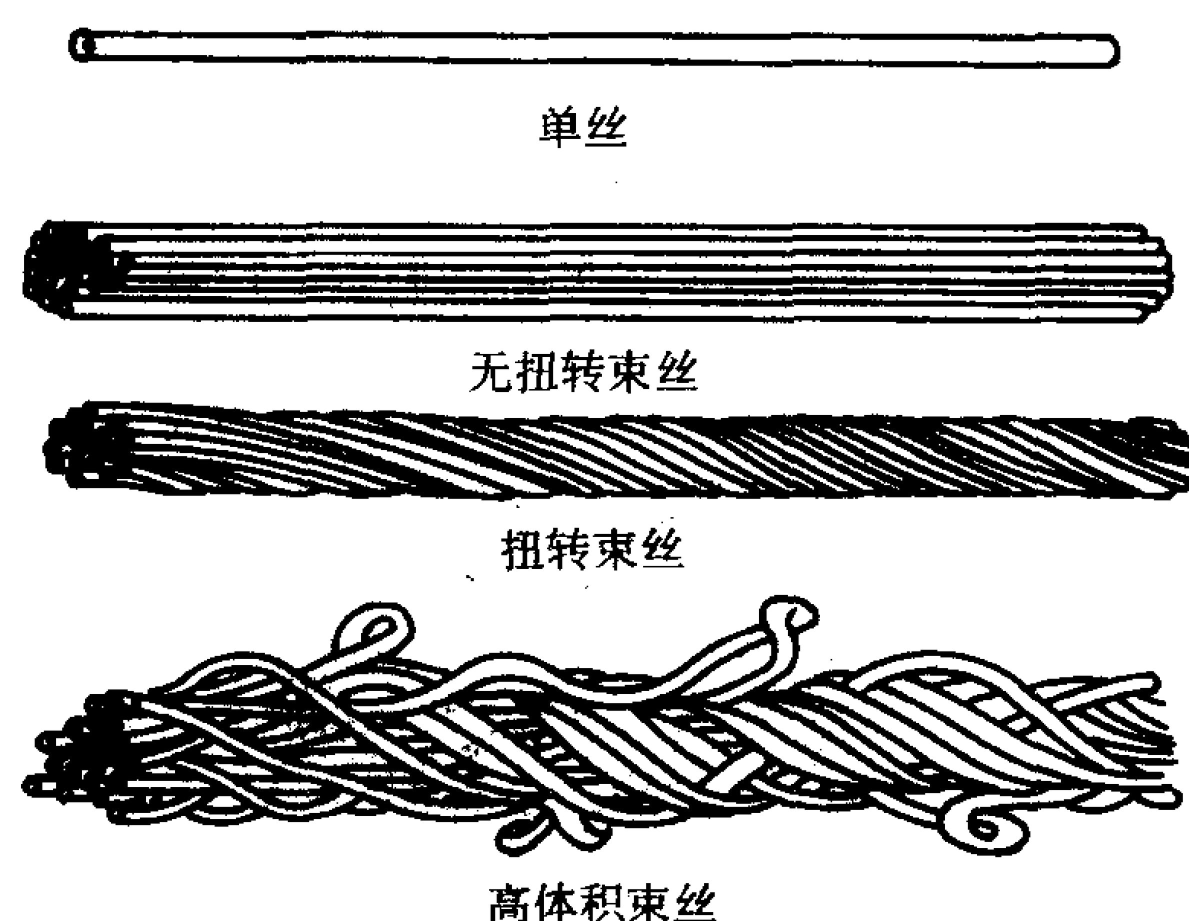


图 2.7-6 纱线结构图

2.2.2 二维纤维编织体

为了克服上述缺点，在复合材料制备过程中借鉴了纺织技术方法对纤维进行编织制成纤维预编织体。现在最常用的是二维纤维预编织体。二维纤维预编织体包括编织、针织、和辫织。

1）编织纤维编织体 该种方式主要是应用织布技术，在织布机上机械地自动完成，可以编织二轴和三轴编织结构。

二轴编织是 0°和 90°的纺纱通过拓扑方式反复交织而成的，基本的编织方式如图 2.7-7 所示。纤维纱的相互交织和直线纱的频率可以从图中辨别。二轴平纹编织由于纤维纱交错编织，将使二维编织体具有更高的结构完整性和延展性；缎纹斜纹编织由于较低的纤维交错和较高的直线纤维，使编织体具有更高的强度和模量。同时纤维相互交错概率小，使纤维具有较高的自由活动空间，有利于致密复合材料的制备。

三轴编织体是在一个平面上以 90° ± 60°六边形方向编织而成的，如图 2.7-8 所示，这种编织方式有很高的平面剪切阻力，在低纤维含量时采用该种编织方式，能够得到较高的各向同性和形状稳定的复合材料。

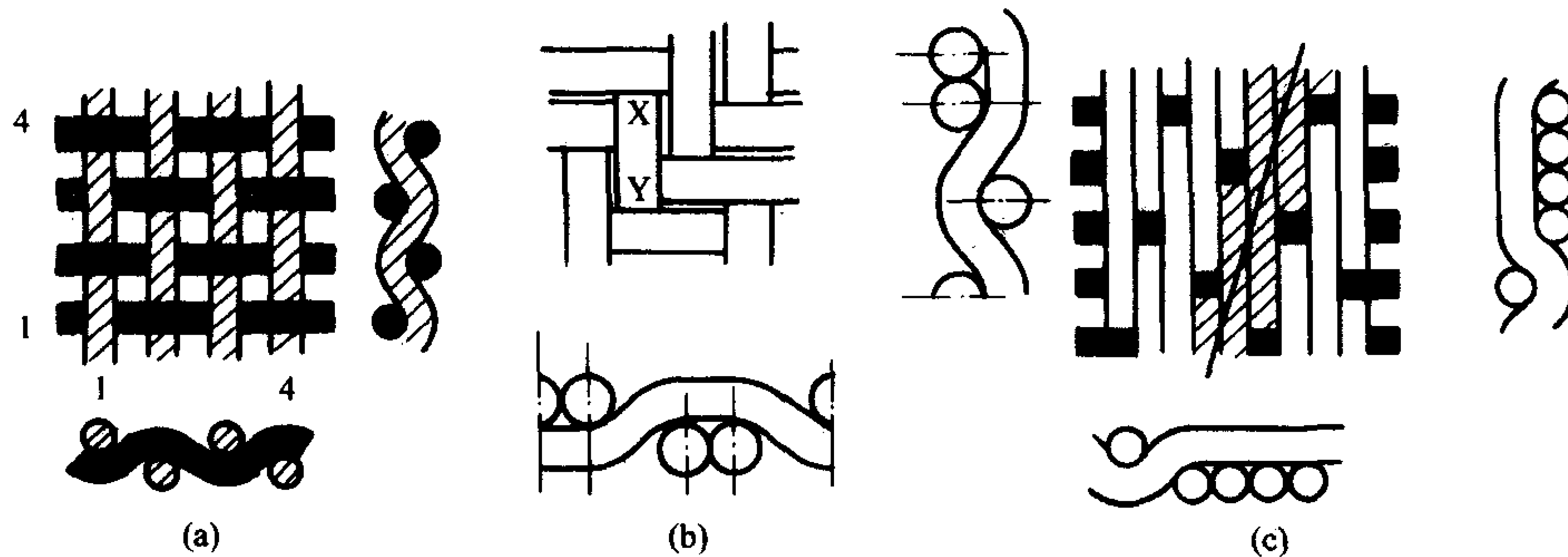


图 2.7-7 编织二轴编织体

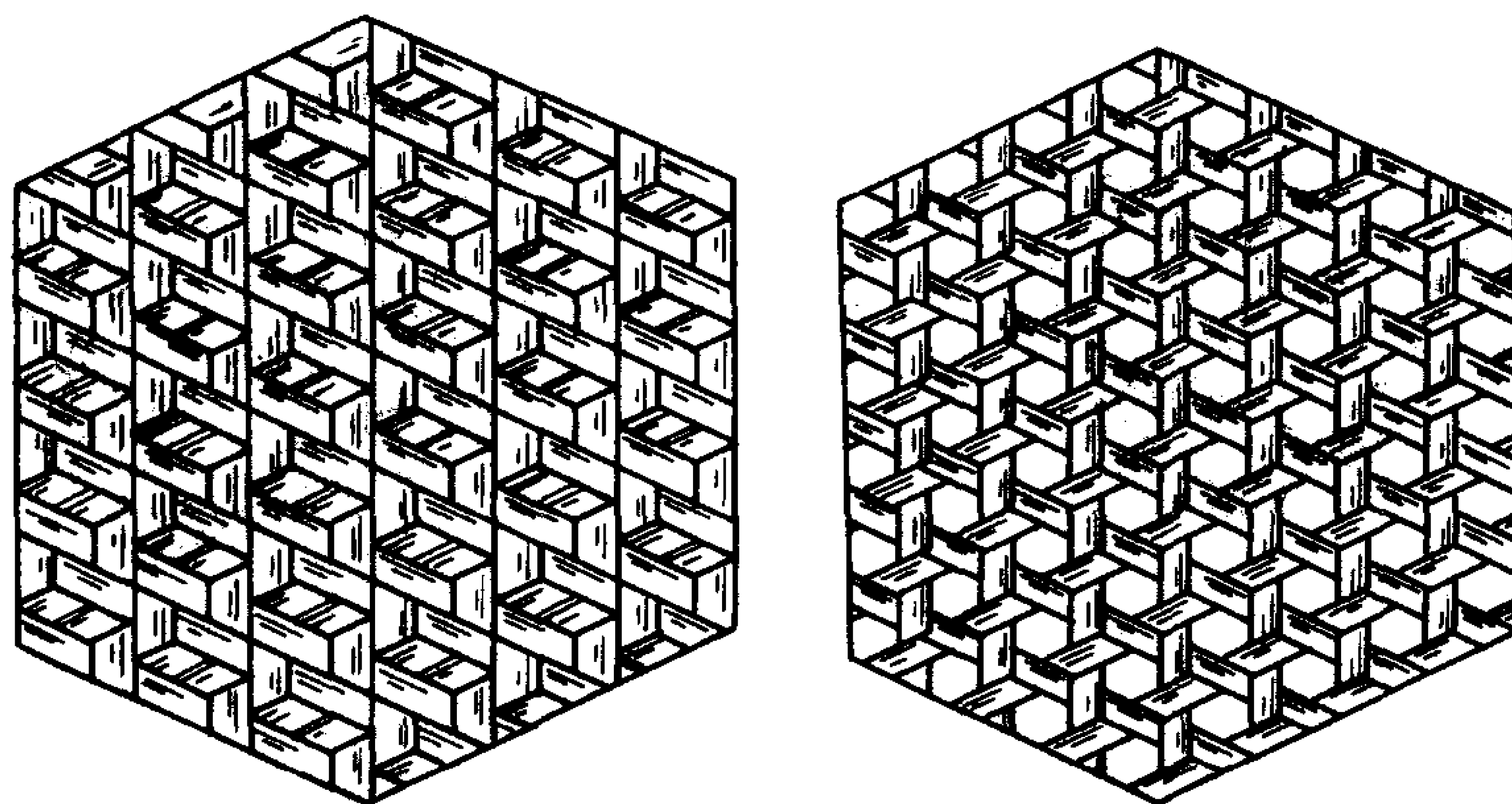


图 2.7-8 编织二维三轴编织体

2）针织编织体 二维针织一般是单股纱线按环形相互钩铰而成织物，可以通过控制环的密度来控制编织体纤维含量，其结构如图2.7-9所示。从图中可知这种编织方式具有较大的孔隙率，将有利于复合材料的制备。但是由于编织过程中纤维的弯曲曲率大，而陶瓷纤维的脆性比较大，所以纤维易断裂，编织比较困难，因此对纤维性能的要求更高。

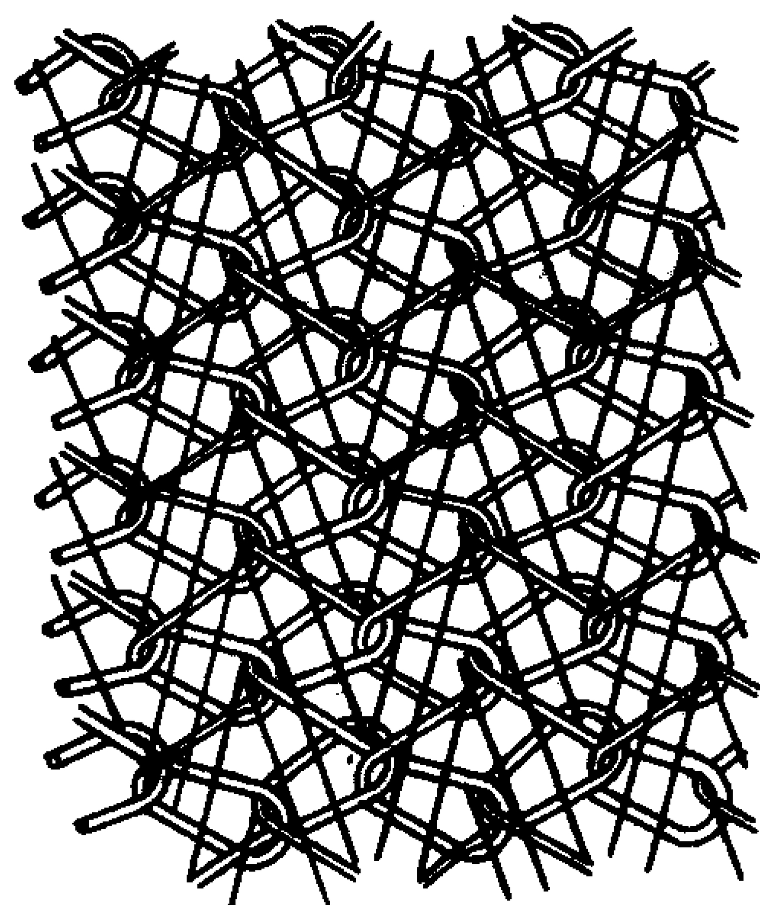


图2.7-9 针织二维纤维编织方式

3）辫织纤维编织体 辫织方式编织纤维编织体是通过发辫编结式的循环运动而形成织物。最大的优点是：不仅能够编织平面编织体，还能编织管状编织体（见图2.7-10），使得这种编织体具有较高的抗剪切和抗冲击的能力。

2.2.3 三维纤维编织体

三维编织中可供选择的方向有13个，即笛卡儿坐标三

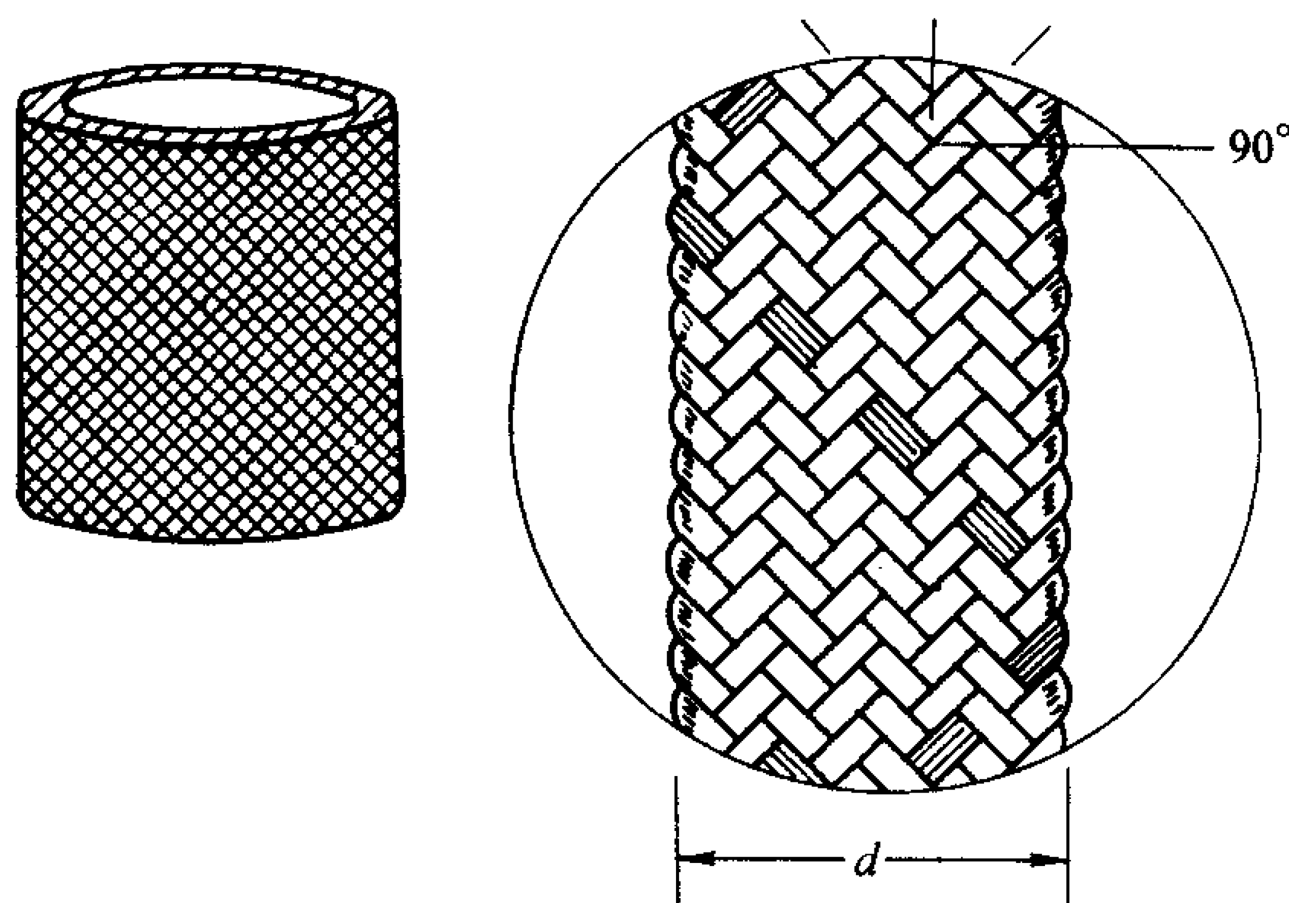


图2.7-10 辫织二维纤维编织方式

个主轴（X、Y、Z），立方体的4个主对角线，立方体的平面对角线。三维纤维编织体方式包括：编织、正交无纺编织、针织和辫织。

1）三维编织编织体 三维编织体是通过多纱编织的方法编织而成的。通过这种方法能够编织成各种纤维结构的纤维编织体，也可以根据复合材料的力学性能的设计要求而定，而且在三维编织中，纱线只是改变方向才发生弯曲，此外均保持垂直状态。三维编织结构有正交编织、斜角编织、和多向编织。同时可以根据不同的编织方法编织，结构如图2.7-11所示。不同的编织方式所含的最大纤维含量不同，正交的为59%，而多向编织的纤维含量最高能达到68%。

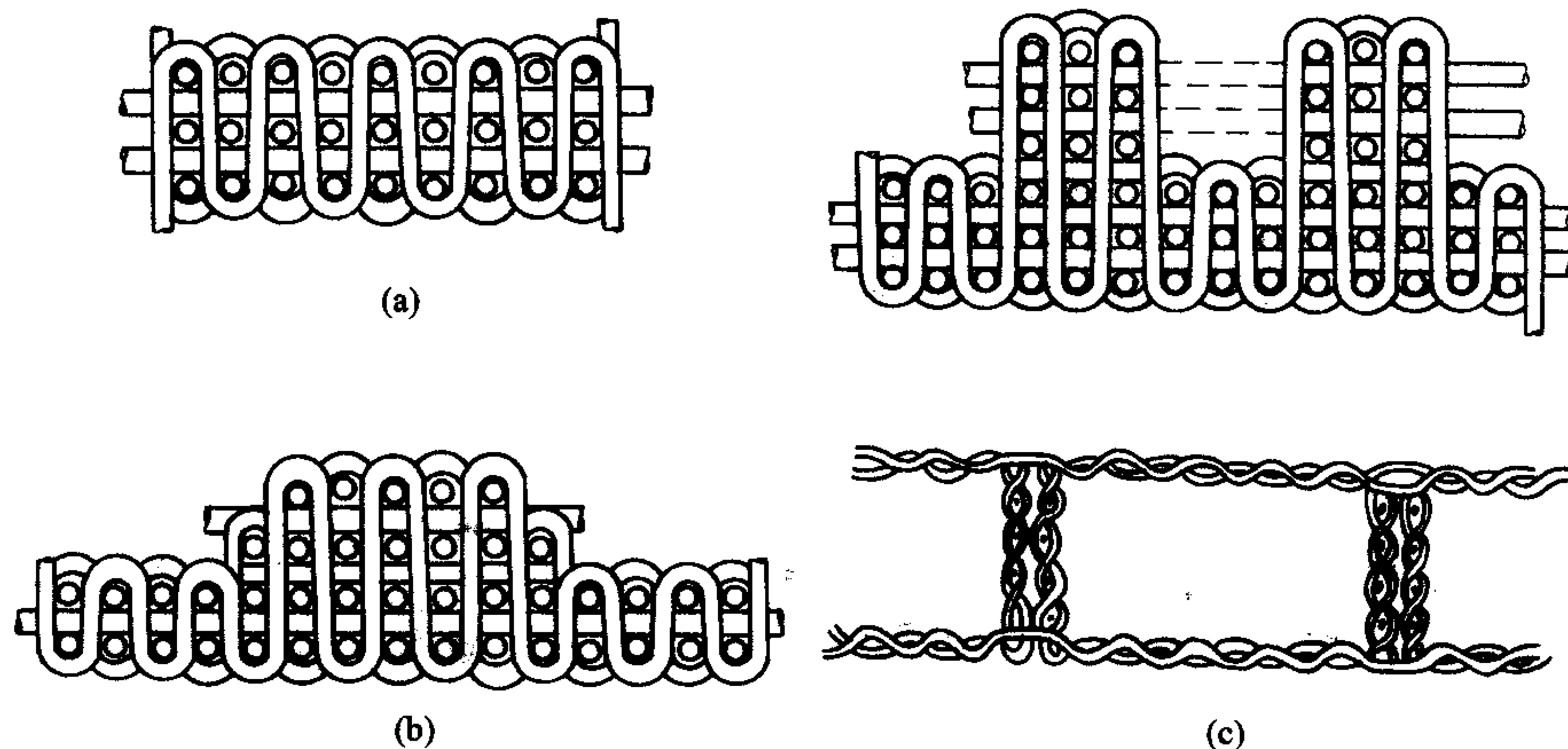


图2.7-11 三维编织纤维编织方式

2）三维正交无纺编织体 三维正交无纺纤维编织体首先是由GE公司发明的，主要结构如图2.7-12所示。虽然三维正交无纺编织体包含了直线纤维纺纱，但是由于在非直线纺纱方向引入了平面纺纱，使得纤维弯曲厉害，对纤维的柔韧性要求较高。

3）三维针织纤维编织体 通过经向针织和纬向针织形成三维纤维编织体，为了增加某一方向的强度，可以在该方向上增加纤维纺纱束，使其嵌于针织环中，如图2.7-13所示。

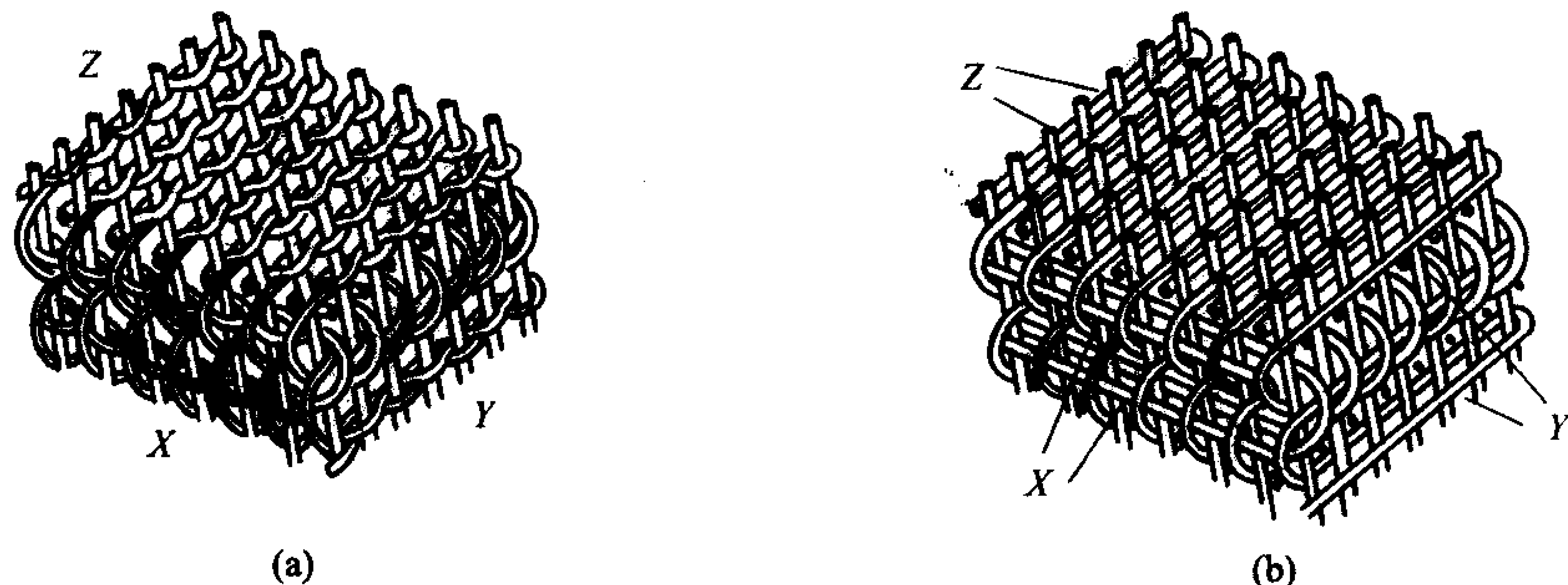


图2.7-12 三维正交无纺编织体

4）三维辫织纤维编织体 辫织三维纤维编织体是在辫织二维纤维编织体的基础上建立起来的编织技术，是通过编织布的绞扭或垂直交错来形成结构完整的纤维编织体结构，三维编织机示意图如图2.7-14所示。辫织纤维编织体能够

编织一系列复杂结构形状的纤维结构，所以能够大大提高预制体的抵抗破坏的能力。三维辫织编织方式包括二步辫织、四步辫织和实体辫织。

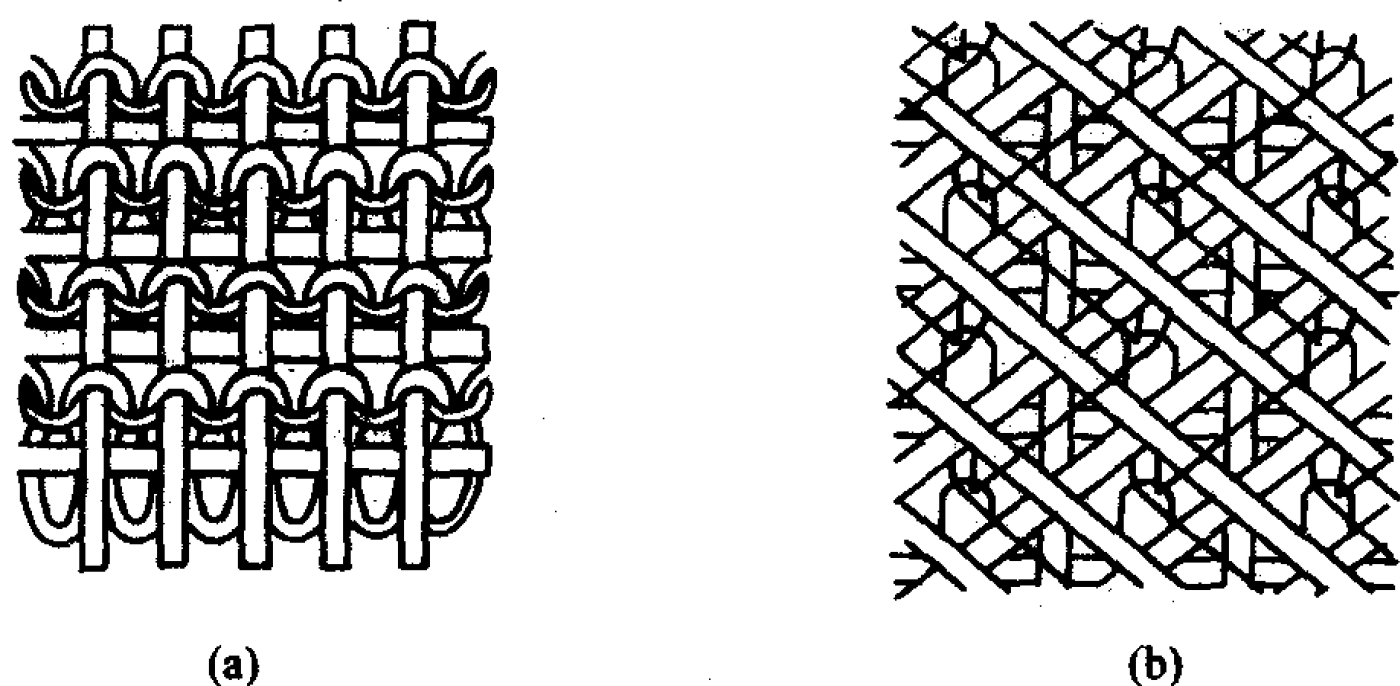


图 2.7-13 三维针织纤维编织体结构图

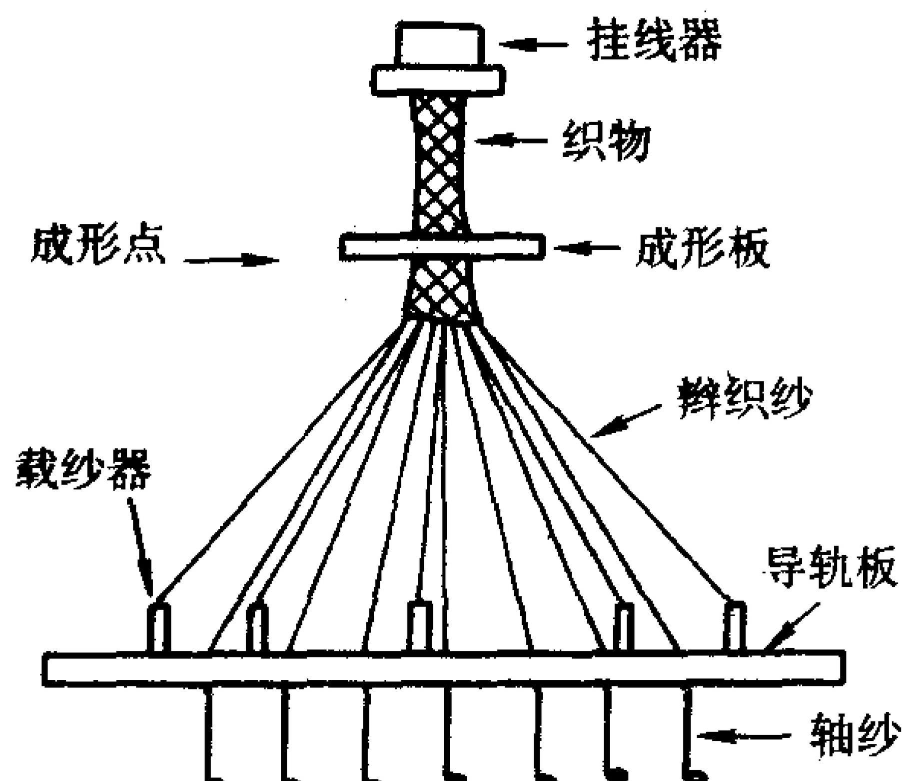


图 2.7-14 三维辫织机示意图

2.3 陶瓷基体材料

纤维增强陶瓷基复合材料的基体材料，主要是以结晶和非结晶两种状态存在，按组成化合物的元素不同，可以分为氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷等，此外还有混合氧化物存在。

2.3.1 氧化物陶瓷

由于纤维增强陶瓷基复合材料中氧化物基体主要是氧化铝陶瓷，所以这里主要介绍氧化铝陶瓷。

以氧化铝（alumimun oxide 或 alumina，Al_2O_3）为主要成分的陶瓷称为氧化铝陶瓷。氧化铝有许多异质晶体，但主要有三种，即 α-Al_2O_3、β-Al_2O_3 和 γ-Al_2O_3。

$\alpha-Al_2O_3$，也称刚玉结构，是氧化铝晶型中最稳定的结构。刚玉结构具有六方最密堆积的氧原子，氧原子的八面体配位的2/3空隙由金属原子填充。$\alpha-Al_2O_3$ 结构最紧密、活性低，电化学性质最好，具有优良的力学性质。

$\beta-Al_2O_3$，严格地说，$\beta-Al_2O_3$ 不属于氧化铝，化学组成可以近似地用 $MeO \cdot 6Al_2O_3$ 和 $Me_2O \cdot 11Al_2O_3$ 表示。其中 MeO 指 CaO、BaO、SrO 等碱土金属氧化物；Me_2O 指 Na_2O、K_2O 等碱金属氧化物。$\beta-Al_2O_3$ 只是一类 Al_2O_3 含量很高的铝酸盐化合物，具有明显的离子导电性和松弛极化现象，介电损耗大，导电性差，可以应用于快离子导体材料。

$\gamma-Al_2O_3$ 属于尖晶石型（立方）结构，高温下不稳定，经1 000℃以上加热转化为 $\alpha-Al_2O_3$ 结构，烧成收缩极大。但由于结构有一定的孔隙，对其他物质有良好的吸附力，表面积大，因此可以作为吸附剂。

应用于结构材料的氧化铝主要是刚玉结构的 $\alpha-Al_2O_3$ 陶瓷，即六方晶系的 $\alpha-Al_2O_3$。按主晶相不同，氧化铝陶瓷可分为刚玉陶瓷、莫来石陶瓷、刚玉莫来石陶瓷。以 $\alpha-Al_2O_3$ 为主晶相的氧化铝陶瓷为刚玉瓷；以 $\alpha-Al_2O_3$ 和 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 为主晶相的氧化铝陶瓷为刚玉莫来石瓷；以 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 为主晶相的氧化铝陶瓷为莫来石瓷。

氧化铝陶瓷具有高熔点、高硬度、耐磨性好、较高的室温和高温强度、高的化学稳定性等特性，可在高温等苛刻条件下使用。而且 Al_2O_3 含量越高，氧化铝陶瓷的性能越好，表2.7-4给出了几种氧化铝陶瓷的主要性能。氧化铝陶瓷广泛应用于耐高温、抗氧化等领域。但氧化铝陶瓷的缺点是脆性大，抗热震性差。

表 2.7-4 氧化铝陶瓷的主要性能

项目	刚玉－莫来石瓷	刚玉瓷	刚玉瓷
牌号	75瓷	95瓷	99瓷
Al_2O_3(质量分数)/%	75	95	99
主晶相	$\alpha-Al_2O_3$，$3Al_2O_3SiO_2$	$\alpha-Al_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$
密度/$g \cdot cm^{-3}$	3.2～3.4	3.5	3.9
抗拉强度/MPa	140	180	250
抗弯强度/MPa	250～300	280～350	370～450
抗压强度/MPa	1 200	2 000	2 500

2.3.2 非氧化物陶瓷

（1）碳化硅陶瓷

碳化硅是一种典型的共价键结合的化合物，主要有α－、β－两种晶型。α－SiC 为高温稳定型，属于六方纤锌矿型结构；β－SiC 为低温稳定型，属于闪锌矿型结构。从2 100℃开始，β－SiC 向 α－SiC 转变，2 400℃迅速发生转变。SiC 没有熔点，在1atm、(2 800±40)℃分解。

SiC 晶体结构是由 Si-C 四面体组成的，Si-C 四面体类似于 Si-O 四面体。所有 SiC 晶体的结构变体都是由 Si-C 四面体构成的，所不同的是平行结合还是反平行结合。

纯 SiC 是无色透明的。工业 SiC 由于含有游离的碳、铁、硅等杂质而成浅绿色或黑色。碳化硅陶瓷具有许多优良的特性，强度能够保持到1 600℃，具有优良的抗氧化能力，在高达1 550℃的温度下抗氧化性仍然很好。但在800～1 140℃范围内，由于表面生成的氧化膜比较疏松，因而抗氧化性较差，低于800℃和高于1 140℃，由于氧化膜牢固地覆盖在 SiC 表面上，阻止了 SiC 的进一步氧化，而高于1 750℃时氧化膜被破坏，SiC 强烈氧化分解。同时 SiC 陶瓷具有高热导率，耐酸、碱腐蚀性，低线膨胀系数，以及抗热震性好等，因此广泛应用于工业以及国防军工领域。但是碳化硅陶瓷的断裂韧度低，而且在任何温度时脆性都很大，所以改善碳化硅陶瓷的脆性一直是材料工作者的努力方向。碳化硅陶瓷的主要制备方法如下。

1）反应烧结法　反应烧结碳化硅陶瓷的制备工艺比较简单，直接采用一定颗粒级配的碳化硅与炭混合后制备成素坯，然后在高温下进行渗硅，部分硅与碳反应生成 SiC 与原来素坯中的 SiC 结合达到烧结的目的。该工艺制备 SiC 成本低，但由于烧结体中残留游离硅，使得烧结体的强度不高，耐腐蚀性下降，高温强度也受到游离硅的影响，使用温度限制在1 200℃以下。

2）常压烧结法　常压烧结分为固相烧结和液相烧结。固相烧结首先是由美国科学家发明的，在亚微米 SiC 中加入少量的 B 和 C，在2 100℃左右进行无压烧结，烧结体的密度可达到理论密度的95%以上。研究表明，固相烧结是以 B 与 B 的化合物或 Al 与 Al 的化合物均与 SiC 形成固溶体而促进烧结，而 C 的加入是与 SiC 表面的 SiO_2 反应增加表面能而促进烧结。固相烧结 SiC，晶界干净，基本没有液相的存在，晶粒在高温下容易长大，断裂时表现为穿晶断裂，因而强度一般不高，在300～450 MPa 左右。但高温强度并不随温度的变化而变化，具有优良的高温性能，一般能维持到

1 600℃。

液相烧结主要是添加烧结助剂，烧结助剂能在较低温度下生成液相，促进烧结过程的传质，从而达到致密化的过程。烧结助剂主要有 Y_2O_3-Al_2O_3 等，液相烧结能够在较低的温度下促进 SiC 致密化，同时提高 SiC 陶瓷的性能。

3）热压烧结法　热压烧结是制备高致密度碳化硅陶瓷最有效的途径之一。热压烧结是在高温、施加轴向压力条件下烧结的。由于烧结时除温度的动力以外，还施加了压力，因而使得碳化硅陶瓷更容易烧结。通过热压烧结制备的碳化硅陶瓷的性能一般比反应烧结、无压烧结的碳化硅高。

4）高温等静压烧结法　高温等静压烧结是将陶瓷粉体或陶瓷素坯，经包封以后放入高温等静压炉中，在高温高压下促进烧结体的致密化。高温等静压工艺与无压和热压相比，可以降低烧结温度，缩短烧结时间，甚至可以在无烧结助剂的条件下制备出几乎完全致密的材料，理论上可以制备形状复杂的烧结体。

（2）氮化硅陶瓷

氮化硅（Si_3N_4）属于共价化合物，六方晶系，具有α-、β-两种晶型，两种晶型都是由三个结构单元（SiN_4）四面体共用一个 N 原子而形成的三维网状结构。基本差别是：α-型的 c 轴约为β-型的2倍，且α-型为颗粒状晶体，β-型为针状结晶体，但两种晶体结构具有相同的密度。

Si_3N_4 在 1 400～1 600℃加热，α-Si_3N_4 会转化成β-Si_3N_4，但并不是说α是低温型，β是高温型。低温合成时α、β晶型同时存在，还可以直接合成β晶型。

氮化硅陶瓷在常温下是电绝缘材料，属高温难熔化合物，且无熔点。常压下分解温度为1 900℃左右，线胀系数小；而且 Si_3N_4 有较好的耐磨性，抗冲击性能比碳化硅要好；既能够抵抗所有酸腐蚀（除氢氟酸外），也能抗弱碱腐蚀。所以在高新技术领域，氮化硅陶瓷往往是唯一可选用的材料。其制备方法主要有反应烧结、热压烧结以及气压烧结。

反应烧结是以硅为原料或加入一部分 Si_3N_4，然后在95%氮气和5%氢气条件下氮化，制备 Si_3N_4 陶瓷的方法。该制备方法由于硅与氮反应体积增加了22%，可使制品致密，而尺寸变化很小。

热压烧结是以 Si_3N_4 为原料，加入少量的烧结助剂，在高温条件下，同时施加一定大小的外加压力，促进 Si_3N_4 的致密化。热压烧结的 Si_3N_4 陶瓷由于结构致密，气孔率低，强度要优于反应烧结的 Si_3N_4。与 SiC 陶瓷一样利用热等静压也能够制备性能优越、形状复杂的 Si_3N_4 陶瓷。

在无压烧结的基础上，在高温时通入 N_2 加压，抑制 Si_3N_4 的分解，从而可以在更高温度下进行烧结。由于高 N_2 压力抑制了 Si_3N_4 的分解，样品的均匀性、重复性易于控制。

（3）硅化钼陶瓷

用作纤维增强陶瓷基复合材料的其他基体材料还有硅化钼陶瓷。$MoSi_2$ 在1 900℃以下是四方晶系，1 900～2 030℃是六方晶系，熔点2 030℃，密度6.24 g/cm³，线胀系数为5.1×10⁻⁶/K，热导率为29.3 W/（m·K），弹性模量为421 GPa。由于在800℃以上表面被氧化为 SiO_2 保护层，使得氧扩散受阻，所以 $MoSi_2$ 具有优良的高温抗氧化性能，并在1 000℃左右 $MoSi_2$ 发生脆-塑性转变，可以应用于高温连接材料。这也是近年发展起来的纤维增强陶瓷基复合材料的基体之一。$MoSi_2$ 可以通过热压烧结工艺制备。

2.3.3 其他基体材料

除以上介绍的基体材料外，还有其他一些可以作为纤维增强陶瓷基复合材料的基体材料，如玻璃陶瓷（如 LAS 玻璃陶瓷、镁铝硅微晶玻璃陶瓷）和一些硼化物陶瓷（如 ZrB_2、HfB_2 陶瓷）等，这里不再一一介绍。

2.4 纤维增强陶瓷基复合材料的界面

纤维增强陶瓷基复合材料中包含纤维、陶瓷基体和一层或多层纤维与基体间的界面层（相）。纤维增强陶瓷基复合材料的使用寿命主要由以下两个因素决定：纤维的蠕变和断裂；环境对材料成分的侵蚀，特别是非氧化物纤维增强陶瓷基复合材料。氧化物纤维增强陶瓷基复合材料的使用寿命主要是由纤维的抗蠕变性能决定的；非氧化物纤维的抗蠕变性能要优于氧化物纤维，但是基体开裂使得界面层的氧化可促使复合材料的脆化。所以在纤维增强陶瓷基复合材料中增强材料和基体之间的界面是一个非常关键的区域。

对于纤维增强陶瓷基复合材料，纤维与基体的结合状况将影响复合材料的断裂行为。一方面纤维与基体的强界面接触以保证载荷的有效传递；同时纤维与基体的弱界面接触使得复合材料在断裂过程中，裂纹在界面出现偏转（而不横穿纤维）直到纤维的拔出，从而提高复合材料抵抗破坏的能力，所以 CMC 界面有一个最佳界面强度值。如图 2.7-15 所示，当纤维表面施加界面层能够在材料制备和使用过程中减少对纤维的损伤，同时也降低纤维表面的缺陷，能够在一定程度上提高纤维的强度，所以复合材料的断裂应力也随着界面层厚度的增加而提高。但若进一步增加界面层厚度，将使纤维与基体的相互作用进一步降低，甚至在制备过程中由于界面结合过弱而开裂，出现脱黏现象，降低纤维与基体的剪切应力和界面的应力传递能力，使复合材料的性能下降。对于复合材料的界面层，还需具有较高的高温化学和力学稳定性。

纤维与基体的结合力主要来自于：纤维/基体原子扩散，化学反应以及纤维与基体由于线胀系数失配而引起的残余应力。在先进复合材料中，纤维与基体之间包含有一层或多层界面相。特别是纤维增强陶瓷基复合材料的强界面层概念和多层界面的提出，使得界面的概念进一步发展。本节主要介绍界面层的地位和主要作用及优缺点。

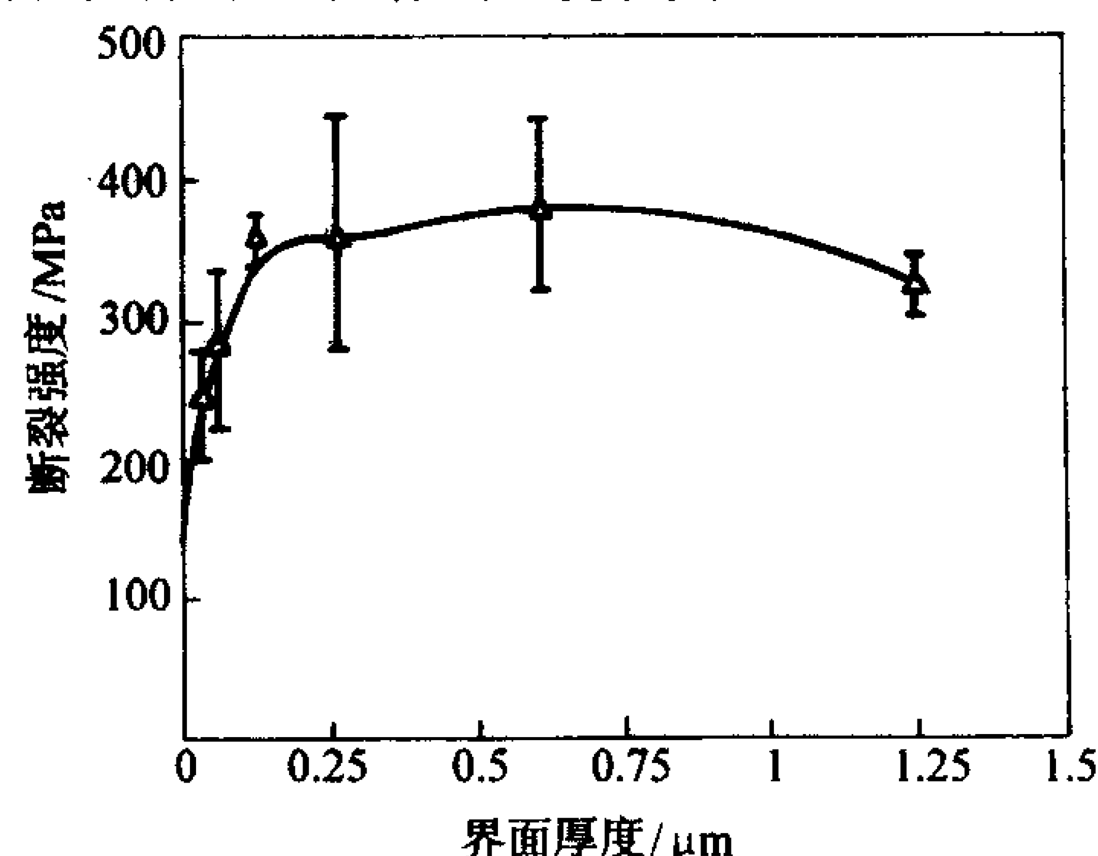


图 2.7-15 界面层厚度与断裂强度的关系

2.4.1 非氧化物复合材料的界面层

虽然有材料科学工作者对氧化物纤维增强非氧化物陶瓷基复合材料进行了研究，但是现在更多的研究主要还是集中在碳化硅（或碳）纤维作为增强体的纤维增强陶瓷基复合材料，特别是纤维增强碳化硅基复合材料。本文主要以碳化硅基复合材料为例进行讨论。

为了保证纤维增强陶瓷基复合材料不仅在常温下具有良好的力学性能、长的使用寿命，而且同时能够在高温氧化气氛下保持这些性能。目前对纤维界面层的性能及作用已进行了广泛的研究，但对于纤维增强非氧化物陶瓷基复合材料的界面的研究主要还是集中在 C 或 BN 界面层上。

（1）碳界面层

碳界面层是首先应用于提高纤维增强陶瓷基复合材料韧度的界面层之一。主要是通过化学气相沉积（CVD或CVI）方法，在纤维表面沉积一层C层。C界面层的使用，能够显著提高复合材料的力学性能，并且厚度在0.1～0.3 μm之间效果最好，但最佳涂层厚度有时也受纤维表面特性（如粗糙度）的影响。

对C界面层的氧化行为的研究已经相当广泛，碳被氧化后形成CO和CO_2，从而在纤维与基体间留下孔隙，如果C层比较薄，C氧化后留下的孔隙能够被氧继续与SiC氧化生成的SiO_2所封闭。氧将沿着裂纹或碳氧化所留下的孔隙扩散直到孔隙被SiO_2所封闭，如图2.7-16所示。而且界面层被氧化的深度还与温度有关，如图2.7-17所示。当温度>500℃时碳界面层对于氧非常敏感；温度在800～1 000℃时，基体或纤维出现被动氧化，形成SiO_2，从而封闭孔隙，阻碍了氧的扩散；更高温度时由于SiO_2的形成速率非常快，所以界面层被氧化的深度进一步降低。在700～800℃之间，碳界面层被氧化最严重，从而促使复合材料脆化。所以以C作为纤维增强非氧化物陶瓷基复合材料的界面，必须加以重视中温的氧化情况。

在设计非氧化物陶瓷基复合材料时，同时要考虑到材料的应用条件。如果材料在低于比例极限应力下使用时，也还要考虑到如果使用高于该应力时的情况，此时基体将出现开裂，氧将沿着裂纹扩展的路径扩散，从而可将纤维与基体间的界面层氧化，引起纤维的降解，最终降低复合材料的强度和韧度。为了克服C界面层中温阶段的弱抗氧化性，采用的主要手段是增加氧扩散的阻力，如BN氧化生成B_2O_3，能够封闭裂纹，从而阻止进一步氧化。

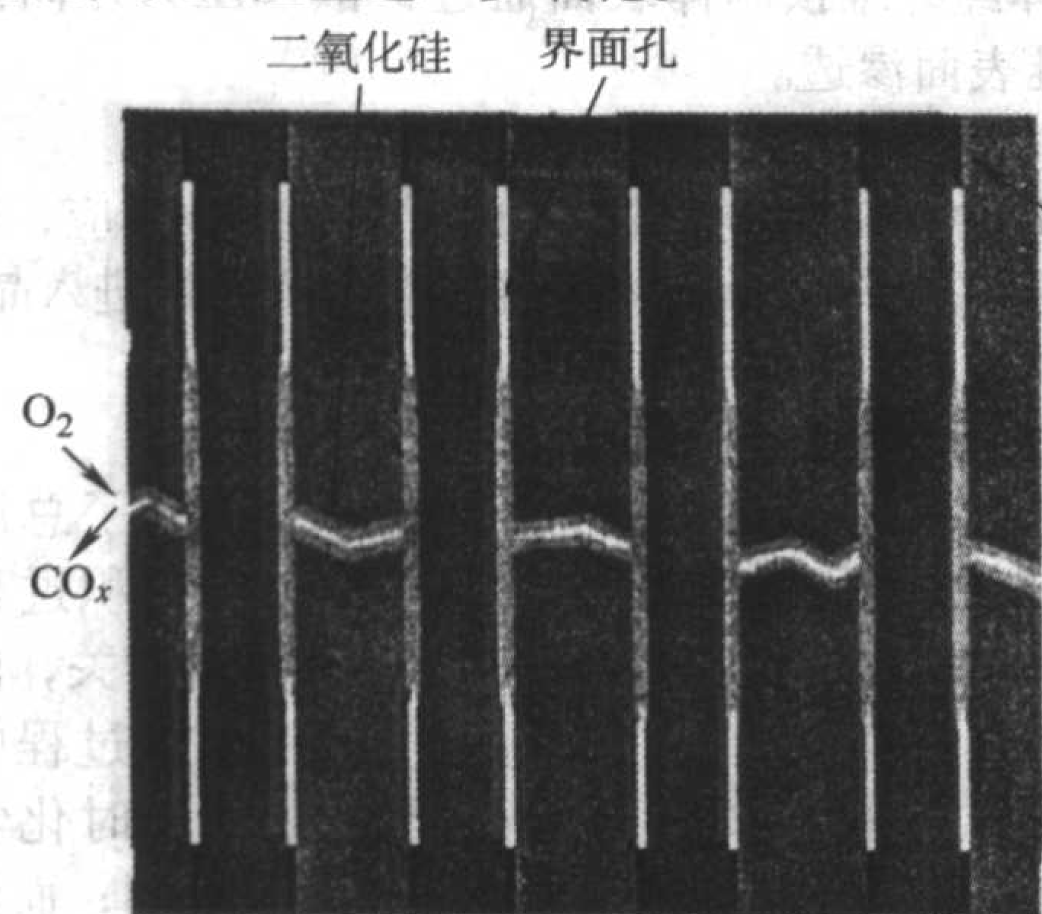


图2.7-16 碳界面层氧化模型

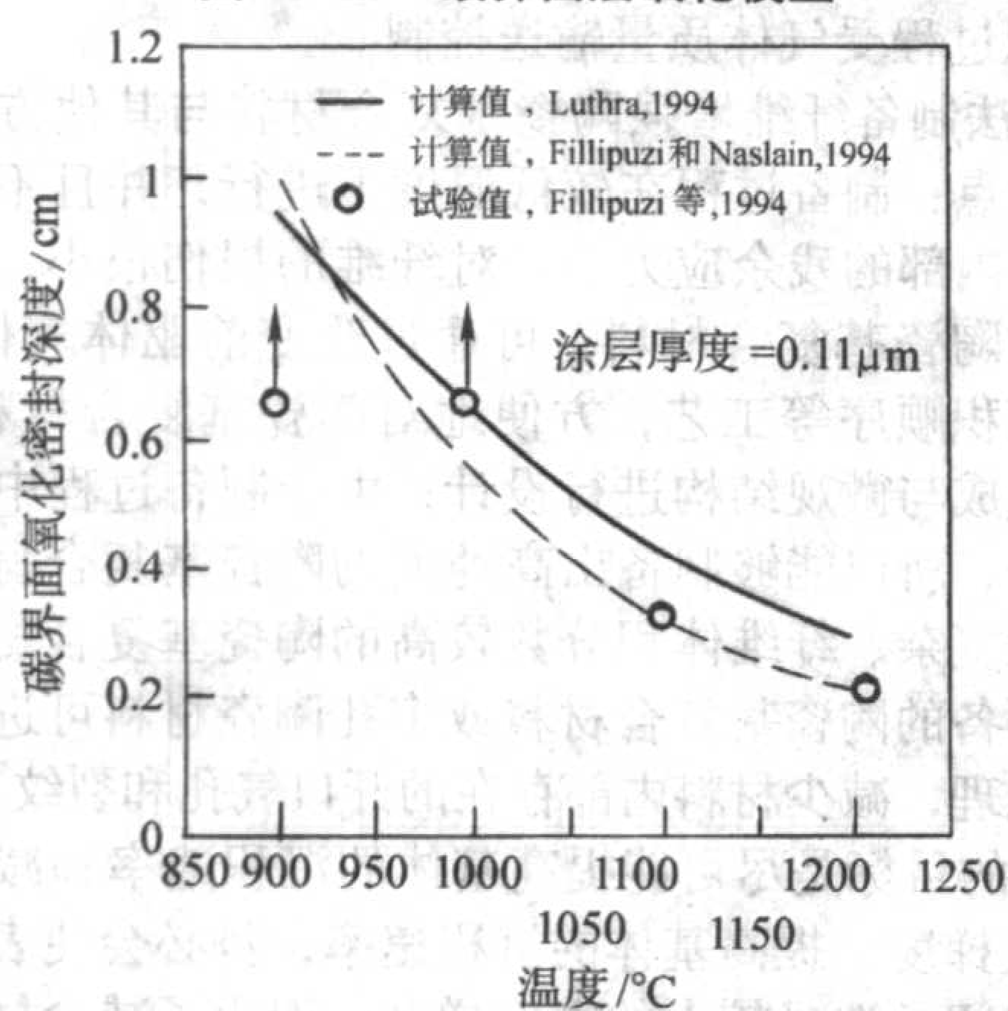


图2.7-17 纤维界面层被氧化的深度与温度的关系

(2) 氮化硼界面层

BN作为纤维/基体的界面相比碳界面相具有更优良的抗氧化性，同时BN界面层也能很好地提高纤维增强非氧化物陶瓷基复合材料的断裂韧度。随着BN沉积温度不同，所生成氮化硼的结晶度和结构不同。当沉积温度较低时（约1 000℃），BN沉积层为无定形或旋片状；当沉积温度较高时（>1 400℃），能够得到具有有序六方晶体结构的BN界面层，但是界面层成分不均匀。结晶性好的界面层，能够使裂纹在界面层中发生枝化，裂纹沿着晶界进行扩展，很好地改善复合材料的韧度，同时结晶良好的BN晶粒还能提高界面层的抗氧化性。

在干燥的空气或氧气中加热，由于BN氧化生成液态氧化硼，封闭了由裂纹或气孔产生的氧扩散通道，因此相对于C涂层氧化生成气态产物不同，BN涂层的氧化速率要低得多。而在潮湿的氧化气氛条件下，BN的氧化行为与C涂层的氧化行为类似。这是由于在硼硅酸盐玻璃相形成之前，B_2O_3与H_2O反应生成挥发的氢氧化硼。

在复合材料基体出现裂纹时，氧能够沿裂纹快速扩散，从而氧化界面相，最终可能使纤维被氧化而降低纤维的性能。在干燥的氧化条件下，氧化速率缓慢，BN横向被氧化生成B_2O_3的速率很小，界面相被氧化的深度很小。而在潮湿的氧化条件下，由于H_2O的存在，促进BN氧化，使得界面相破坏严重。为了提高BN的抗氧化能力，一方面可以提高BN的结晶度，同时也可在BN界面相中加入一定量的Si。既能够保证纤维/基体脱黏特性，同时也能提高界面相的抗氧化能力。这主要是由于氧在B_2O_3中的扩散速率是在SiO_2中的3倍，而SiO_2的挥发速率也比B_2O_3小，所以Si的加入能够提高氧的扩散阻力，同时B_2O_3将与SiO_2反应生成硼硅酸盐玻璃封闭裂纹，因而提高界面层的抗氧化能力。

图2.7-18所示为具有BN界面层的反应烧结SiC-Si基复合材料的氧化过程。在1 200℃，氧化过程只进行1 h，由于生成的玻璃相封闭了裂纹而阻止界面相的进一步氧化；而在900℃时，界面相被氧化的过程进行了约4 h才被停止；但在700℃时界面相的氧化没有随时间的延长而减弱，因而BN界面相在中温区（700～800℃）比在高温区氧化严重从而使复合材料更容易脆化。同时B_2O_3将与SiC基体被氧化生成的SiO_2反应生成硼硅酸盐玻璃也能够封闭材料基体出现的裂纹，进而阻止材料进一步被氧化。

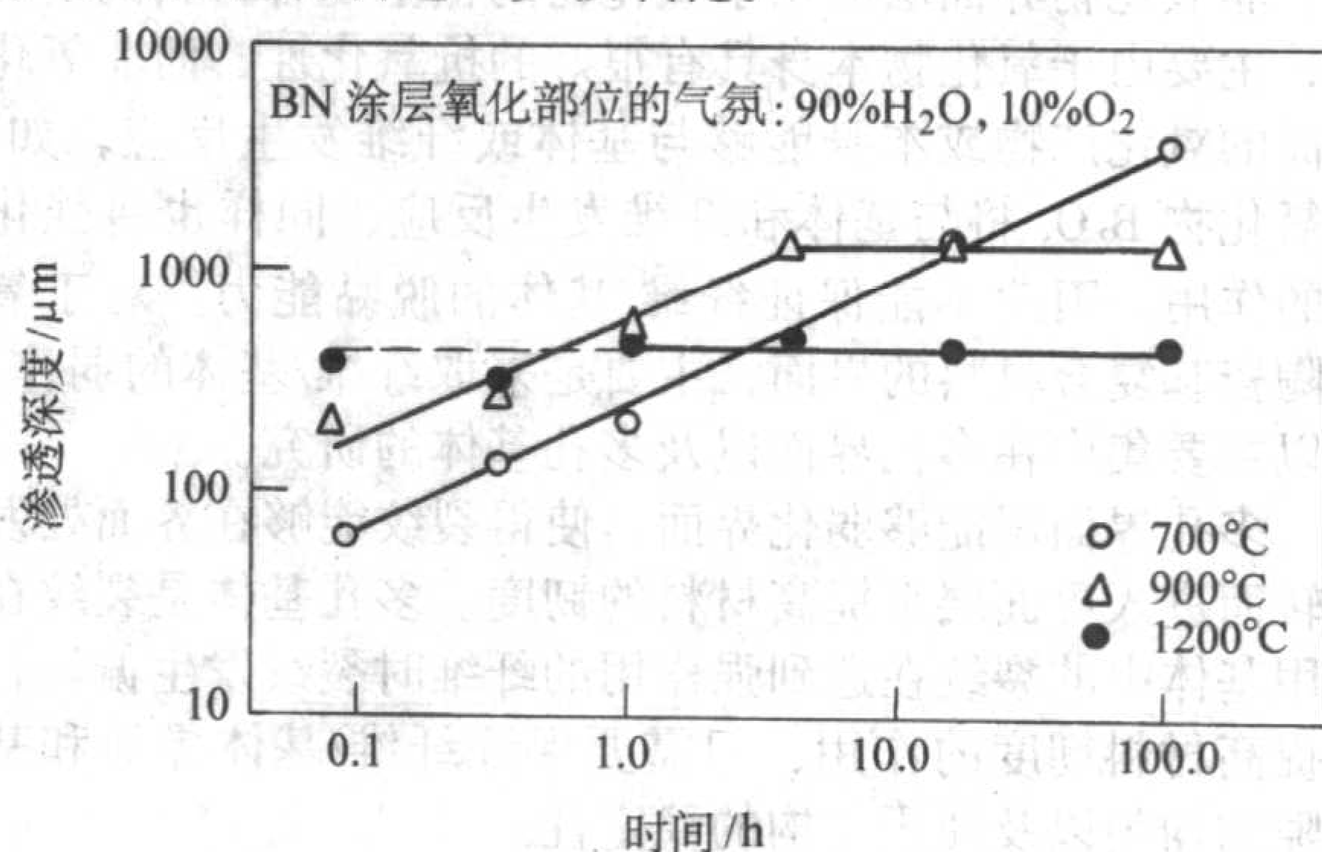


图2.7-18 不同温度时BN界面相的氧化深度

(3) 交替多层界面层

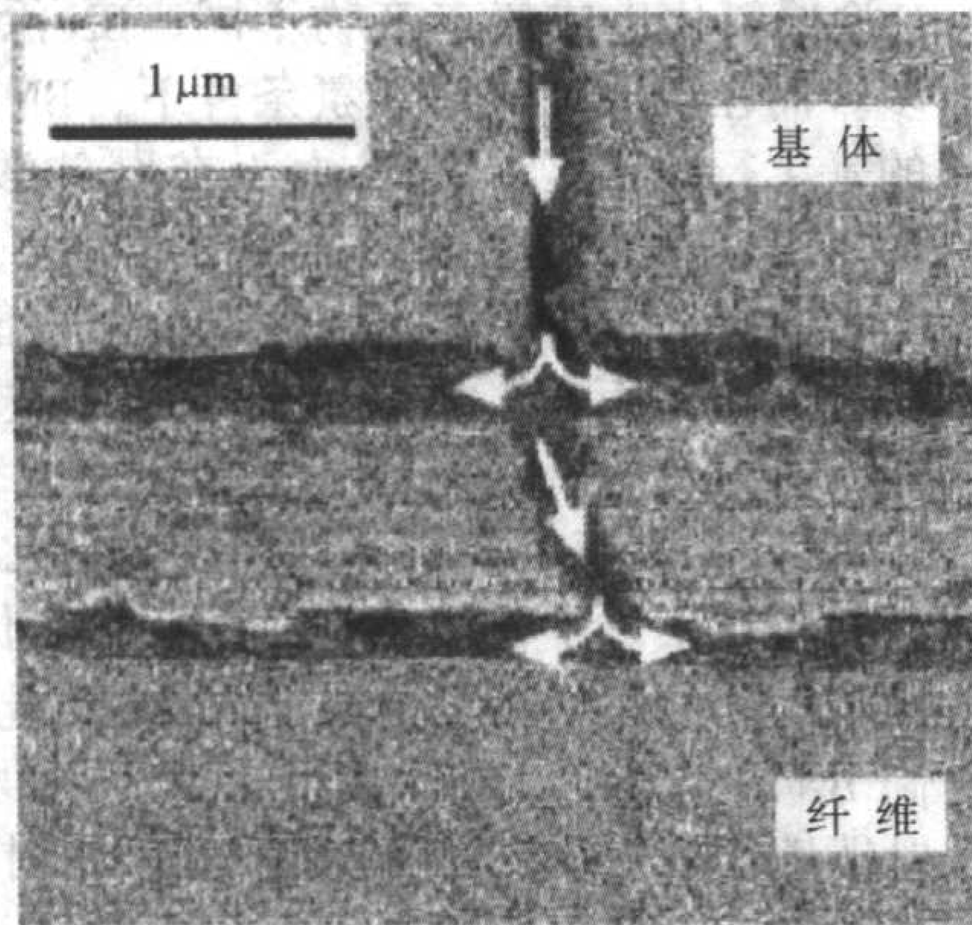
为了提高复合材料的抗氧化能力或提高单层界面层（C、BN）的稳定性，发展了交替多层界面层结构，如$(SiC/C)_m$、$(SiC/BN)_m$。多层界面层中的C或BN层的厚度比单层薄，C或BN主要是提供纤维/基体的弱界面接触，多层界面层能够进一步提高抗氧化能力，弥补单层界面抗氧化能力的不足，同时也能在一定程度上调控复合材料纤维/基体的剪切力和摩擦力，提高力学性能（弹性模量、比例极限应力、破坏应力等），见表2.7-5。所以交替多层界面是目前研究的热点之一。

表 2.7-5　不同界面的力学性能比较

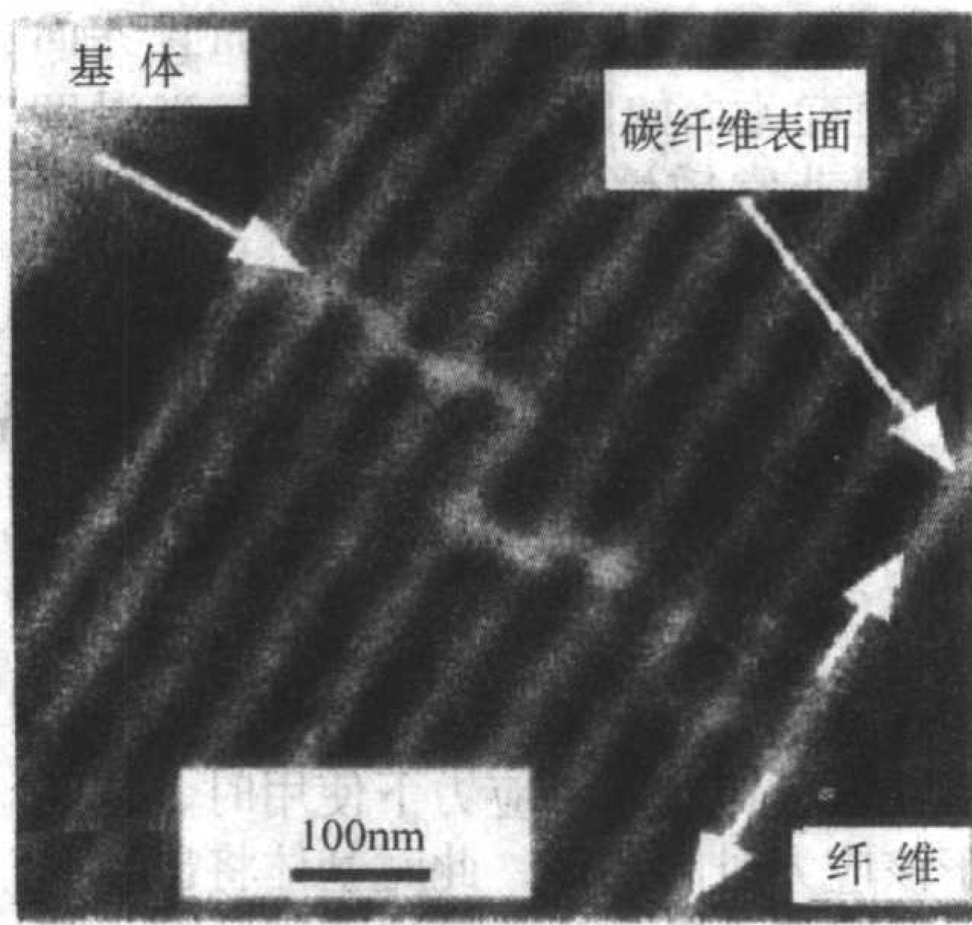
界面	弹性模量/GPa	比例极限应力/N	比例极限应变/%	饱和应力/N	饱和应变/%	破坏应力/N	破坏应变/%	裂纹间距/μm
H/（C/SiC）$_{10}$	351	71	0.12	135	0.30	195	0.83	50①/175②
HT/（C/SiC）$_{10}$	360	73	0.07	~183	~0.79	183	0.79	35①/67②
H/C	342	75	0.09	100	0.3	171	0.69	40①/95②
HT/C	350	75	0.17	140	0.7	156	0.81	30①/100②

注：H—Hi-Nicalon；T—treat。
① 复合材料内部的裂纹间距。
② 复合材料表面的裂纹间距。

由于交替多层界面层中的每一层 C 或 BN 厚度比单层的 C 或 BN 要薄很多，当 C 被氧化时，很容易使 SiC 氧化生成 SiO_2，封闭 C 被氧化所留下的孔隙，阻碍 C 的进一步被氧化，而 BN 本身生成 B_2O_3 及 SiO_2 对孔隙的封闭作用，具有更高的抗氧化性，能够很好地保护界面层进而保护纤维，从而提高了复合材料的使用寿命。在保证纤维/基体之间的脱黏的同时，也能够增加单层界面内部的剪切作用，使得裂纹在界面相内部发生偏转、枝化甚至发生多个裂纹偏转，如图 2.7-19 所示，提高基体的裂纹密度，最终提高复合材料的断裂应力。



(a)



(b)

图 2.7-19　裂纹在界面的偏转过程

2.4.2　氧化物复合材料的界面层

由于氧化物纤维的抗蠕变性能差以及缺少能够保证纤维/基体有效脱黏的纤维界面，所以纤维增强氧化物陶瓷基复合材料的发展相对于纤维增强非氧化物陶瓷基复合材料要滞后。近年来由于抗蠕变性能优良的氧化物纤维（Nextel 720）的发展，促进了纤维增强氧化物陶瓷基复合材料的应用。

由于氧化物界面应用于非氧化物陶瓷基复合材料，将使界面与纤维发生化学反应，强化界面/基体作用，所以氧化物界面层主要应用于氧化物纤维增强氧化物陶瓷基复合材料。

非氧化物界面层应用于氧化物陶瓷基复合材料的研究很少，主要由于氧化物本身具有很好的抗氧化性，而非氧化物界面的氧化产物或本身能够与基体或纤维发生反应，如 BN 的氧化物 B_2O_3 将与基体和纤维发生反应，同样也将强化界面的作用，因此不能保证纤维/基体的脱黏能力。对于氧化物陶瓷基复合材料的界面，主要是采取纤维/基体的弱作用，所以主要集中在多孔界面以及多孔基体的研究。

多孔界面层能够弱化界面，使得裂纹能够在界面处发生偏转而进入界面层来提高材料的韧度。多孔基体是裂纹在弱作用基体中的裂纹在遇到强作用的纤维时裂纹发生偏转，起到提高材料韧度的作用，但需要保证纤维/基体界面和基体孔隙的均匀以及使用结构的稳定性。

3　纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺

3.1　化学气相渗透法

化学气相渗透法（chemical vapor infiltration，CVI），是在 CVD 基础上发展起来的一种新型的制备陶瓷基复合材料的方法。CVI 法起源于 20 世纪 60 年代中期，40 年来，CVI 法在制备连续纤维增强陶瓷基复合材料方面取得了很大的进展，并已发展为商业化。CVI 过程与 CVD 一样是一个极为复杂的气－固表面多相化学反应过程，涉及到反应化学、热力学、动力学和晶体生长等多方面的内容。在 CVI 工艺中，影响沉积动力学的主要因素包括两方面：气体前驱体的输送和化学反应动力学。具体如下。

① 气体经纤维预制体表面通过扩散或压力差向预编织体内部纤维表面渗透。

② 反应气体在纤维表面被吸附。

③ 吸附物在纤维表面或表面附近发生化学反应，生成微小的粒子或气态副产物，微小粒子经过表面扩散进入晶格。

④ 副产物分子从表面解吸。

⑤ 气态副产物随主气流从系统排出。

这些过程是依次发生的，最慢的一步决定了总沉积速率。其中①⑤为气体输运，由这两步控制的沉积过程称为“质量输运控制”；②③④与固体表面沉积反应有关，由这些步骤控制的过程称为“化学动力学控制”。CVI 过程中纤维表面的化学反应基本遵循 Arrhenius 方程。低温时化学反应速率比气体输送小，沉积速率受化学动力学控制；而温度升高，化学反应加快，气体输送逐渐成为控制沉积速率的因素，沉积过程受气体质量输送控制。

CVI 法制备纤维增强陶瓷基复合材料与其他方法相比具有以下优点：制备过程在较低温度下进行，并且不需外加压力，材料内部的残余应力小，对纤维的损伤很小，可制备出高性能的陶瓷基复合材料；可通过改变前驱体气体的种类、含量、沉积顺序等工艺，方便地对陶瓷基复合材料的界面、基体的组成与微观结构进行设计；由于制备过程中没有加入其他成分，所以能够制备出高纯度的陶瓷基复合材料；可制备出形状复杂、纤维体积分数较高的陶瓷基复合材料；对其他工艺制备的陶瓷基复合材料或多孔陶瓷材料可进一步进行致密化处理，减少材料内部存在的开口气孔和裂纹。

CVI 的目标是尽可能提高基体的沉积速率和减少材料内部的密度梯度。提高基体的沉积速率，势必会使表面层的气孔容易封闭，造成较大的密度梯度；而为了减少材料体内的密度梯度，只能采用低的沉积速率，所以材料的制备周期相当长。尽管如此，复合材料内部还是会存在一定量的封闭孔隙。目前，CVI 法主要有以下几种类型。

（1）等温 CVI（ICVI）

ICVI法是整个预制体温度均一且无强制气体流动，气态前驱体的供给及副产物的排出都完全通过扩散作用完成。该方法的最大优点是灵活性，由于沉积过程完全是通过扩散进行的，无论孔隙大小都同时进行，即不限编织体的形状和尺寸。但是气体在预制体表面的输送状态远好于芯部（见图2.7-20a)，使基体在预制体表面优先沉积，特别是当孔径小于1 μm左右时，很容易造成入口处沉积速率增大而导致预制体表面气孔过早地封闭，阻碍气体向内部输运，产生密度的不均匀性，且气孔率比较大，一般在10%～15%之间。为了减缓这种作用，只能采用低温、低浓度气体，使得沉积速率减缓。实际操作过程中，ICVI过程十分缓慢，并且只限于一些较薄壁的部件。为了提高复合材料的致密度，在沉积一段时间后，还需对部件进行表面处理，使孔洞敞开。而且低温对于基体的结晶性影响比较大，使得材料内部含有一定量的无定形基体。但是由于该方法工艺和设备简单，因此是目前被广泛采用的方法。

(2) 等温强制流动CVI

等温强制流动CVI（见图2.7-20b）采用气体强制流动措施，预制体内部的气体输送状况好于ICVI，能够使材料密度均匀增加。但是由于整个纤维预制体温度均匀，还使表面沉积速率加快，易使表面出现结皮现象。该工艺比较适合圆形件，对形状不规则的制品也有一定适用性。

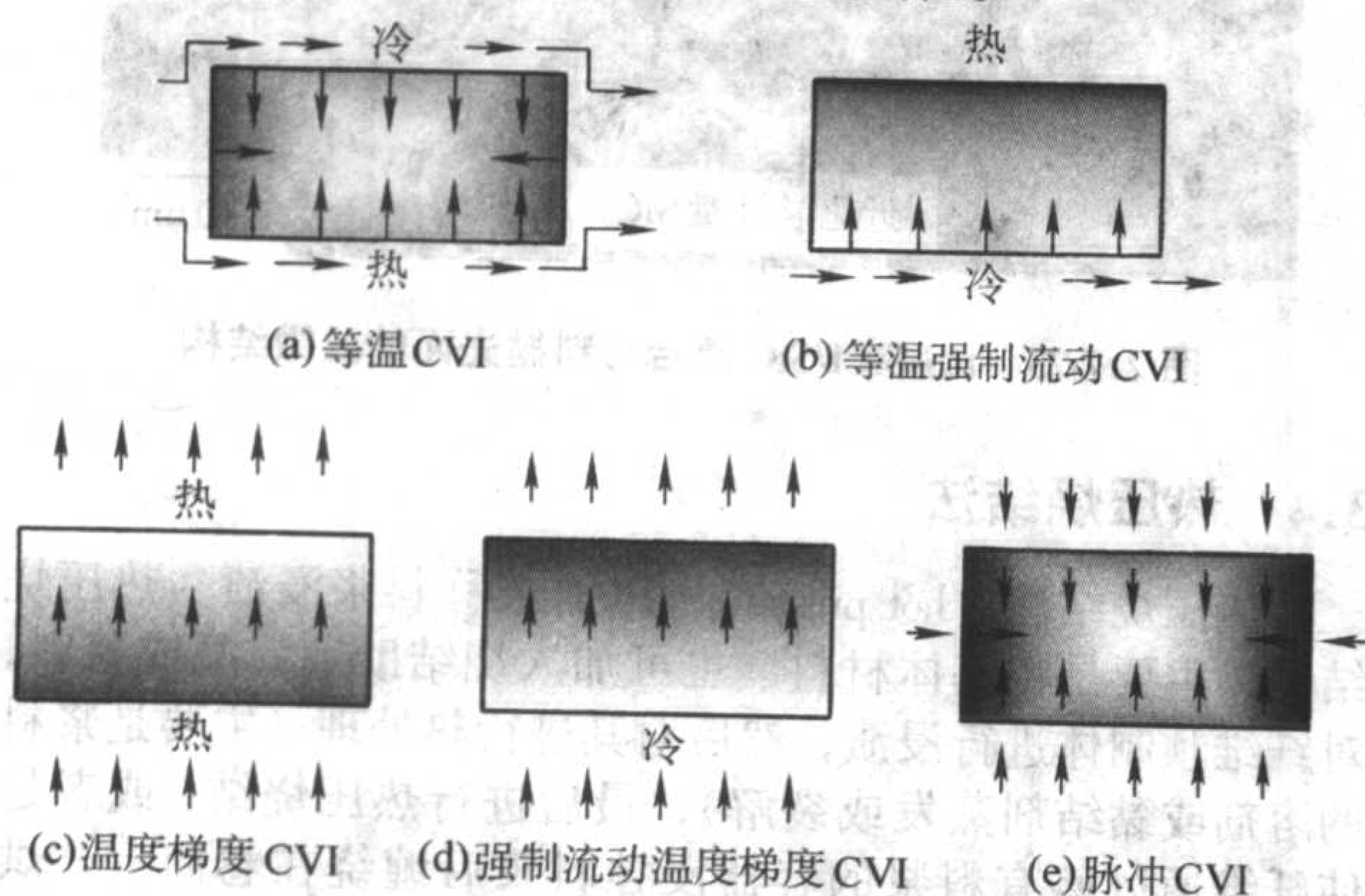


图2.7-20 各类型CVI示意图

长箭头表示主气流，短箭头表示扩散气体；

预制体致密化过程用阴影表示，阴影越重密度越高

(3) 热梯度CVI（TG－CVI）

在热梯度CVI中，气体仍是扩散流动，但是使用了特定的加热和冷却手段，在预制体上形成显著的温度梯度（见图2.7-20c)。气态前驱体首先通过预制体的低温区，而在高温区发生沉积，使沉积区逐渐向低温区移动，最终完成预制体的致密化。此方法有效地克服了ICVI表面沉积封闭孔隙的缺点，而且由于可以采用较高温度沉积，能够提高沉积速率，缩短制备周期，同时还能提高基体的结晶程度。由于存在温度梯度，材料内部的组织结构和微观形貌不均匀。另外，不同的加热方式，对预制体形状也有影响。

(4) 强制流动热梯度CVI（F－CVI）

F-CVI综合了热梯度CVI和等温强制流动CVI的优点（见图2.7-20d)。将预制体置于反应器中，采用上端加热，下端冷却，气体前驱体由下端向上输送。基体在高温区开始沉积，随着高温区致密化带来的材料热导性的增加，沉积区逐渐向低温区推进，最后完成致密化。F-CVI由于高温区温度高而沉积加速；低温区由于前驱体浓度高而加速，使得在整个预制体同步沉积成为可能。若在热端由于优先沉积造成孔隙封闭，可以通过侧壁的适当冷却保留一些排气孔道，保证预制体内部的沉积，获得均匀的复合材料。F-CVI的最大优点是沉积效率高，致密化时间短，材料均匀性好，密度梯度小。所以F-CVI工艺适合制备形状简单、厚度大的材料。

(5) 脉冲CVI（P-CVI）

脉冲CVI（见图2.7-20e）是从ICVI发展起来的，主要特点是源气充入方式是间歇式的，即前驱体压力与真空之间循环工作。在致密化过程中，预制体在反应气体中暴露很短的时间后抽真空，然后再通气，再抽真空，如此循环。由于反应废气被抽出，使得前驱体很容易向材料内部渗透并发生反应，提高了沉积速率。另外，冷气体前驱体对纤维预制体表面的冷却作用，形成内部温度高的温度梯度，促进了材料的致密化，而且减少了材料的密度梯度。P-CVI的主要缺点是该工艺对设备要求高，源气浪费大。

(6) 微波CVI（M-CVI）

以上几种方法是通过电阻加热，或通过感应线圈的感应加热的方式提供热源的。20世纪90年代以来，一些研究者将微波加热引入CVI工艺，提出微波化学气相渗透（microwave chemical capor infiltration，M-CVI)。与其他CVI相比，由于微波加热容易产生由内向外温度降低的温度梯度，使得沉积过程优先在纤维预制体内部进行，从根本上解决了其他CVI工艺由于表面沉积而导致沉积堵塞的问题，沉积速率大大加快，缩短了材料制备时间，而且由于微波加热是在纤维预制体内部的能量的转化，所以预制体的形状和厚度不受限制，并且对加热材料有选择性，可以仅对材料加热而使反应器保持低温，有效地保护设备，提高源气利用率。M-CVI是一种很有发展前途的制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的工艺。

3.2 有机前驱体浸渍与裂解法

有机前驱体浸渍与裂解（polymer impregnate and pyrolysis，PIP）工艺是在C/C复合材料工艺基础上发展起来的制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的方法。其主要工艺过程是以纤维预制体为骨架，真空条件下排出纤维预制体中的空气，采用溶液或熔融的有机聚合物前驱体与陶瓷粉体配成的浆料浸渍，在惰性气体保护下进行交联固化（或晒干），然后在惰性气氛下高温裂解，重复浸渍（交联）裂解过程，使材料致密化。PIP法制备纤维增强陶瓷基复合材料具有以下优点：可通过有机前驱体分子设计和工艺来控制陶瓷基体的组成和结构；由于容易实现基体和纤维的复合与分散，可制备出形状比较复杂的构件；可以在常压或较低温度下制备纤维增强陶瓷基复合材料，能够有效地避免纤维损伤；陶瓷基体转化过程中不需要添加烧结助剂，可以制备纯度高、结构均匀的基体材料。

PIP法制备纤维增强陶瓷基复合材料的最大不足是前驱体裂解时会放出大量的气体小分子，产生较大的体积收缩，在基体中产生气孔和（微）裂纹（特别是在纤维束内部)，导致基体的密度低，所以为了提高复合材料的密度，需要重复浸渍和裂解。如图2.7-21所示，当循环达到一定的次数时，复合材料中的气孔率不再随着循环次数的增加而减少。

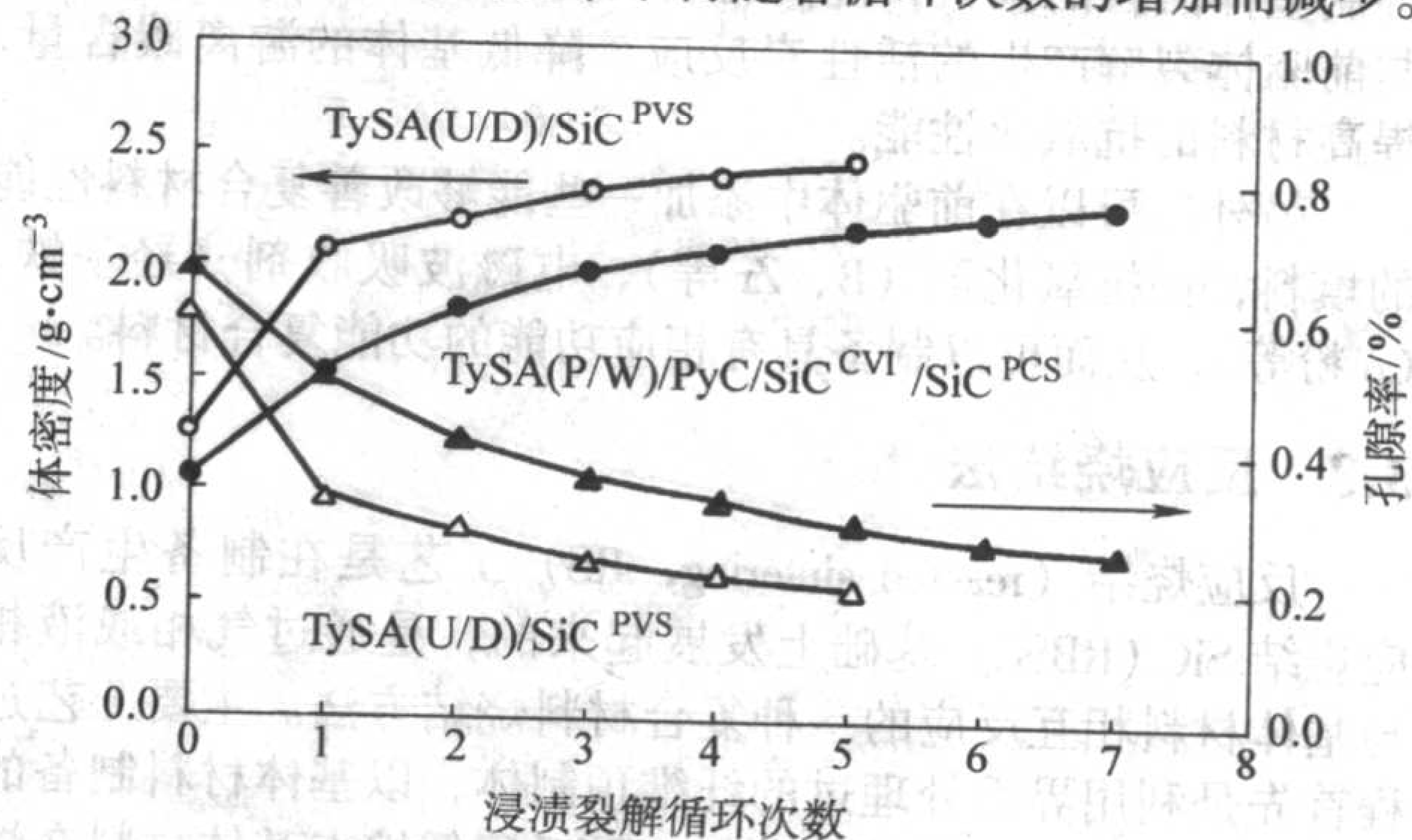


图2.7-21 体积密度和气孔率随浸渍与裂解循环次数的关系

提高前驱体陶瓷的产率来提高陶瓷基体的密度有一定的局限性，所以需要改进制备工艺来提高材料的密度。

1）为了提高材料的密度，首先需要提高浸渍效率，如排出预制体内的空气、外加压力浸渍等，即采用真空浸渍、加热加压浸渍等方法。排出纤维预制体内的空气，有利于前驱体进入纤维预制体内部的孔隙中，加热能够提高前驱体的流动性，同时外加压力能够使前驱体进入常压下不能进入的孔隙，从而提高浸渍的效率。试验表明，温度、压力对PCS浸渍三维碳纤维预制体的效率有影响，提高浸渍效率，材料密度和性能也随之明显提高。近几年来，采用CVI与PIP相结合的方法可制备密度较高的纤维增强陶瓷基复合材料。首先采用CVI法对纤维束内的孔隙进行沉积（特别是三维纤维制体），再用PIP法对纤维束间较大的孔隙进行填充。不仅能够提高材料的致密度，而且能够提高致密化速度，周期比单一CVI或PIP工艺都要短，材料性能也有所提高。

2）除了提高浸渍效率外，还通过在浸渍前驱体中添加填料。添加填料能够减少基体在制备过程中的收缩。填料主要分为两种，一种是惰性添料如SiC、Si_3N_4等。惰性填料在前驱体裂解过程中其体积和质量都不发生变化，添加料含量与复合材料微观结构和性能的关系如图2.7-22所示。添加惰性填料能够减少浸渍－裂解的循环次数，但并不能有效地减少基体的孔隙率。而且随着填料添加量的增加，使得前驱体裂解的基体含量降低，从而降低基体强度，当添加到一定量时复合材料内的气孔率将不再改变。并且垂直于纤维方向上的裂纹随纤维含量的降低（填料含量的增加）而略有增加。

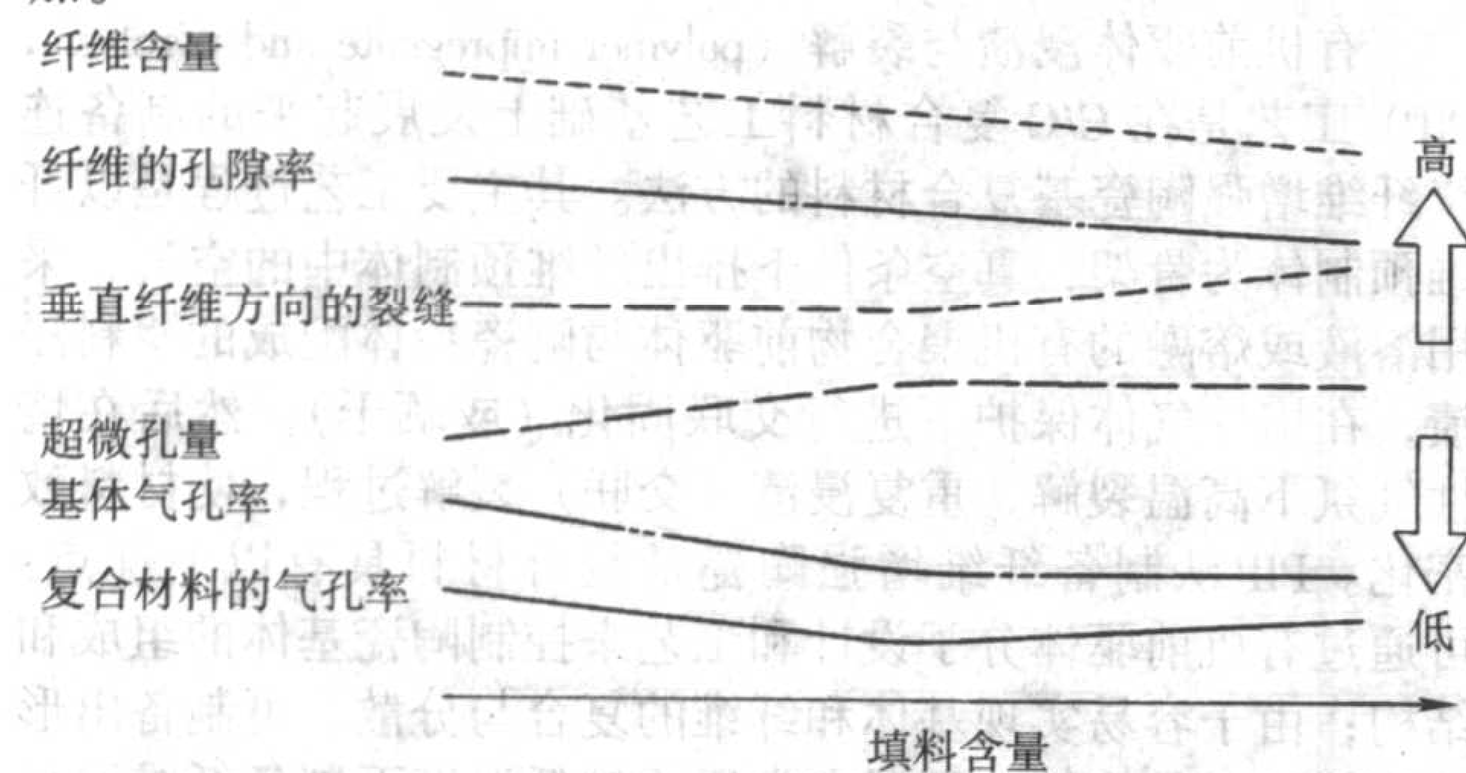


图2.7-22 非活性填料的含量对微观结构和性能的影响

在前驱体中添加活性填料制备纤维增强陶瓷基复合材料时，活性填料不仅能与前驱体裂解产生的碳氢气体如CH_4反应，减少挥发成分，降低气孔率，提高陶瓷的产率，甚至能与保护气氛如N_2、NH_3反应产生体积膨胀，增加的体积能够填补基体的孔隙，减少裂解收缩。同时，活性填料与CH_4原位反应生成的碳化物等一方面与基体构成复相陶瓷，能够提高基体的强度和韧度；另一方面生成的微小晶粒能够抑制基体晶粒的长大，提高材料的高温性能，活性填料还能与前驱体裂解产生的活性炭反应，降低基体的游离碳含量，提高材料的抗氧化性能。

另外还可以在前驱体中添加一些能够改善复合材料性能的填料，如抗氧化剂（B、Zr等）、电磁波吸收剂（羟基铁、Co粉等），从而可以制备具有相应功能的功能复合材料。

3.3 反应烧结法

反应烧结（reacted sintering，RS）工艺是在制备生产反应烧结SiC（RBSC）基础上发展起来的，是通过气相或液相与基体材料相互反应的一种复合材料烧结方法。主要工艺过程首先是利用界面处理过的纤维预制体，以基体材料制备的浆料进行浸渍、干燥制成素坯，最后用低熔点基体材料在熔融或气态状态下反应烧结制备复合材料构件。反应烧结具有以下优点：反应烧结能够制备出结晶度高、致密的基体材料；制备的材料具有良好的热导率；由于制备过程中没有体积收缩，能够制备形状复杂、尺寸较大的构件；制备过程较简单，时间短，费用低，较经济。

反应烧结过程最大的缺点是基体成分的不均匀性，特别是有些基体成分对于材料的性能有一定的影响，如反应烧结的SiC纤维增强SiC基复合材料中存在许多游离Si以及游离的C，尤其是纤维束内部的孔隙由于浸渍浆料比较困难，所以反应烧结后在纤维束内部留有大量的游离Si或C，如图2.7-23所示。游离硅的存在将降低复合材料的抗蠕变性能等，因而需要优化制备过程，减少基体中游离Si的含量。由于液态或气态基体成分的活性比较大，界面相很容易被破坏而使纤维受到损伤，所以对纤维的界面层要求比较高。

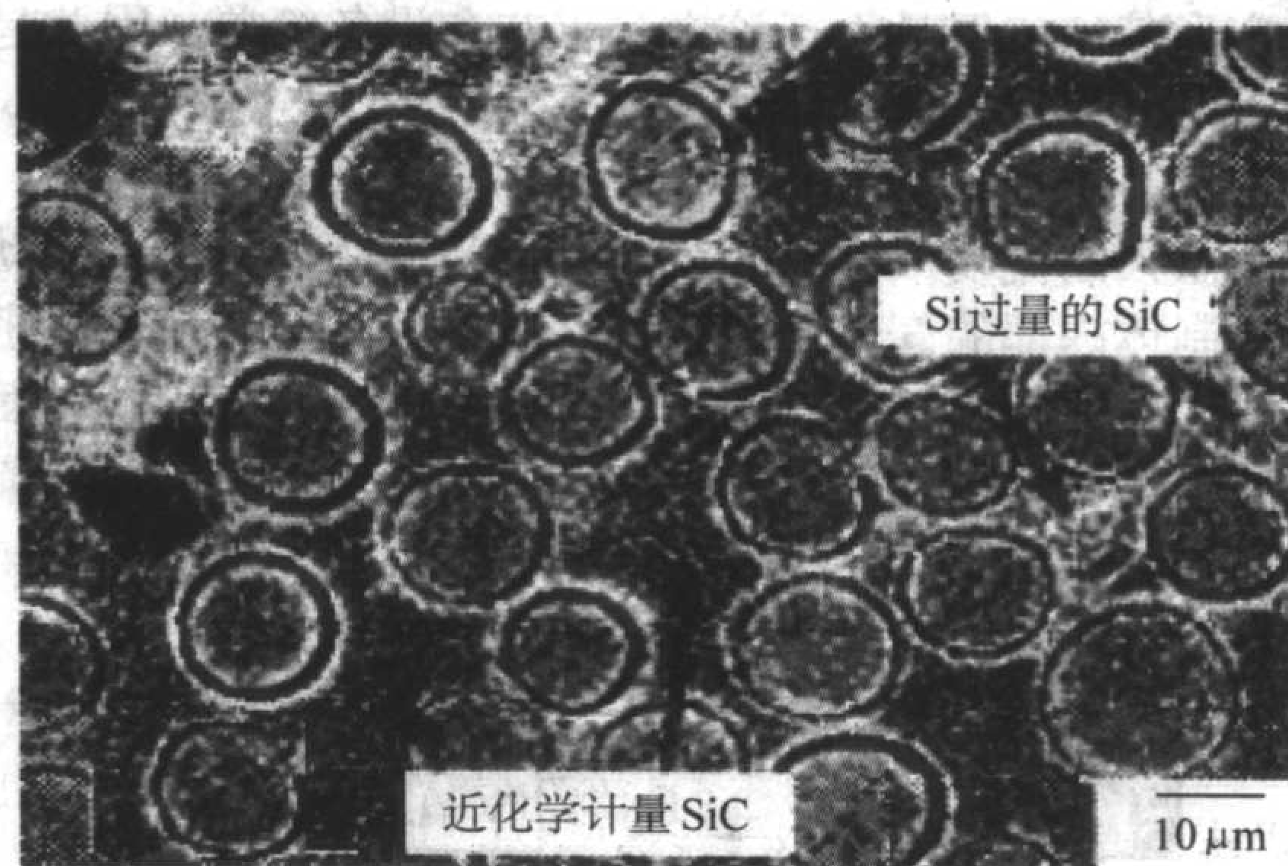


图2.7-23 RS-SiCf/SiC复合材料抛光面的显微结构

3.4 热压烧结法

热压烧结法（hot pressing，HP）或称料浆浸渍－热压烧结法，主要是将基体材料（也可加入烧结助剂）配成浆料，对纤维预制体进行浸渍，然后对其进行热处理（主要是浆料的溶剂或黏结剂蒸发或裂解），最后进行热压烧结；或者是使纤维通过盛有料浆的容器浸挂料浆后缠绕在卷筒上，烘干，沿卷筒母线切断，取下后得到无纬布，将无纬布剪裁成一定规格的条带，在模具上叠排，合模后加压，经高温去胶和烧结得到复合材料的工艺。热压烧结的主要优点是：比常压烧结的温度低，烧结时间短，晶粒不至于过分长大；所得到复合材料的致密度高，材料性能优越；制备成本低，设备简单。

热压烧结过程中，温度、压力以及烧结助剂对材料的烧结过程和性能有很大的影响。提高温度和压力，将促进致密化过程，提高基体的密度。但是烧结温度和压力的提高将使纤维/界面/基体之间的相互扩散增强，纤维与基体的相互作用加强，如果纤维/基体的作用过于强，将使复合材料脆化，纤维起不到增韧的效果。而烧结助剂的加入或含量的变化，将引起热压烧结过程中基体液相含量的变化，液相的出现促进传质过程，从而促进基体的致密化，提高复合材料的性能。

热压烧结制备纤维增强陶瓷基复合材料的压力和温度较高，因而对纤维有一定的损伤和产生较高的残余应力，因此应尽量降低烧结温度和压力。采用比表面积高的纳米粉体能够促进较低温度和压力条件下的烧结，近几年发展了纳米浸渍低共熔液相烧结工艺（NITE）制备纤维增强陶瓷基复合材料。该工艺可降低烧结温度，提高复合材料的密度，有效地保护纤维免受损伤。当基体在热冲击作用下出现裂纹时，由于基体中纳米晶粒的晶界作用，使得裂纹在瞬时扩展过程中被晶界所阻止，进一步提高裂纹扩展的阻力，提高基体材料

的抗热冲击能力。该工艺已成功制备出SiC/SiC热结构材料。

热压烧结纤维增强陶瓷基复合材料也有一些缺点：通常只适合形状比较简单的单向或双向纤维增强陶瓷基复合材料；垂直加压的性能与平行于加压方向的性能有明显区别；纤维与基体的比例较难控制。

3.5 其他制备方法

纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺还有以下几种。

1）溶胶－凝胶法（solution－gelation，sol－Gel） 是将金属醇盐在室温或略高于室温下水解、缩聚，得到溶胶和凝胶，然后进行热处理，把凝胶转化成固体玻璃相与陶瓷基体的工艺。该工艺的主要特点是先驱体是在溶液浸渍到纤维预制体后原位合成的。其主要优点是：较好的同质性、较低的制备和烧结温度、近形状制备等。但Sol－Gel法制备纤维增强复合材料时基体收缩比较大，很容易在制备和烧结过程中在基体中留下裂纹。Sol－Gel主要用于制备以氧化物陶瓷为基体的复合材料。

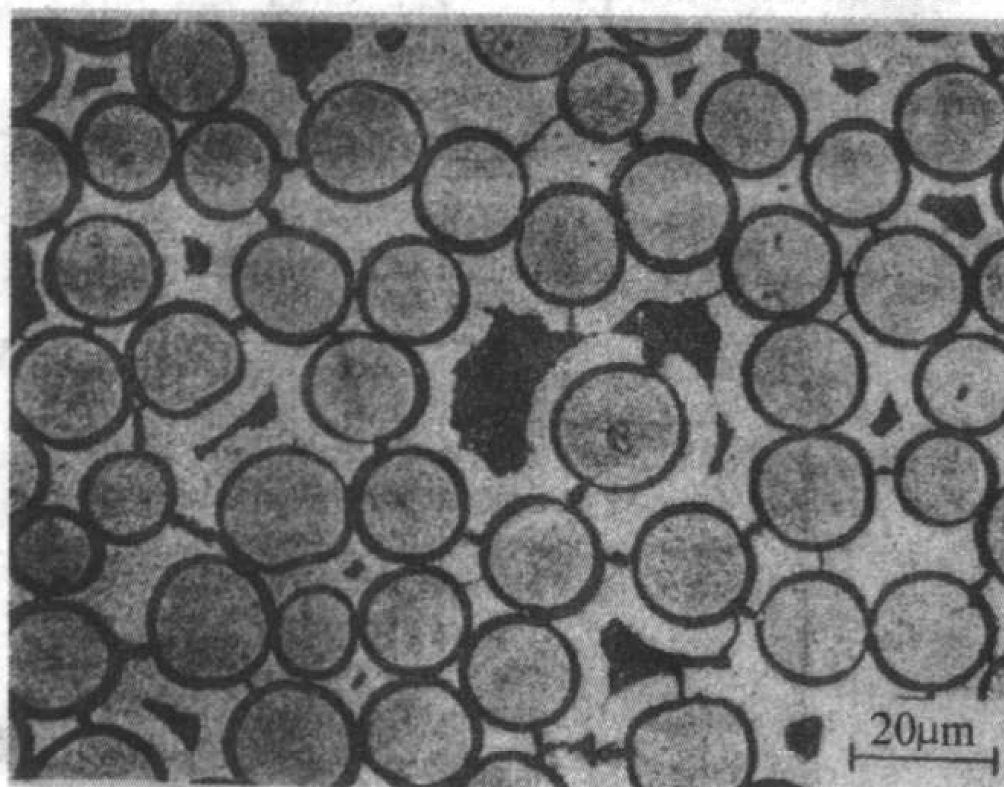
2）熔体浸渗法 即将陶瓷熔融后浸渍到纤维预制体中形成基体，制备复合材料的一种方法。由于陶瓷熔体的温度很高，而且熔体的黏度比较大，所以对纤维预制体的浸渍很困难；高温下陶瓷基体与增强体之间会发生反应，使得纤维与基体的作用很强而起不到提高陶瓷韧度的作用。同时，温度过高将对纤维的强度造成很大的损伤，大大降低纤维的强度。所以该种技术很少采用。

4 纤维增强陶瓷基复合材料的结构与性能

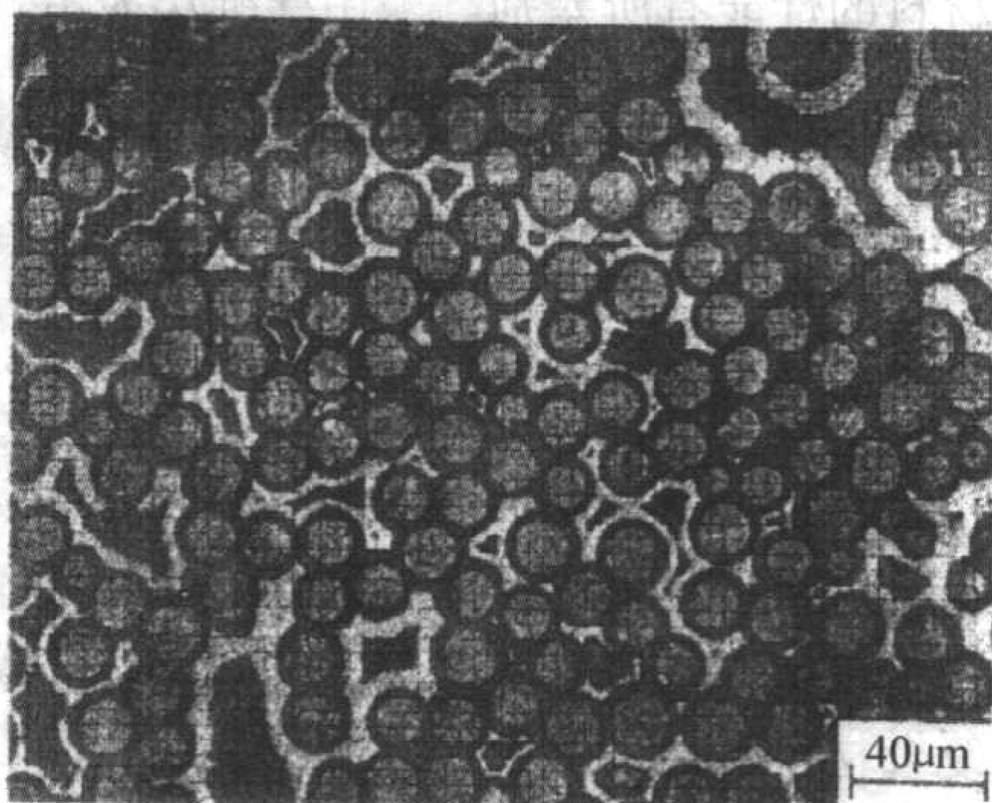
4.1 典型的显微结构

4.1.1 一维纤维增强陶瓷基复合材料的显微结构

一维连续纤维增强陶瓷基复合材料的增强体纤维之间并没有成为一个整体，而是孤立地存在于基体之中。一维纤维增强陶瓷基复合材料的微观结构如图2.7-24所示。通常采用的制备方法是通过对纤维挂浆后，缠绕在滚筒上，烘干，沿滚筒母线切开后在模具中叠层成一维坯体，经热压烧结制得，通过该方法制备的复合材料通常密度比较高。制备一维纤维增强陶瓷基复合材料要求浆料与纤维有良好的浸润性。同时对一维纤维增强陶瓷基复合材料只能改善纤维轴向方向的强度和韧度等，而对其余方向并不能起到增强基体的作用，反而由于复合材料内部不可避免存在的气孔等缺陷而使性能降低。



(a)

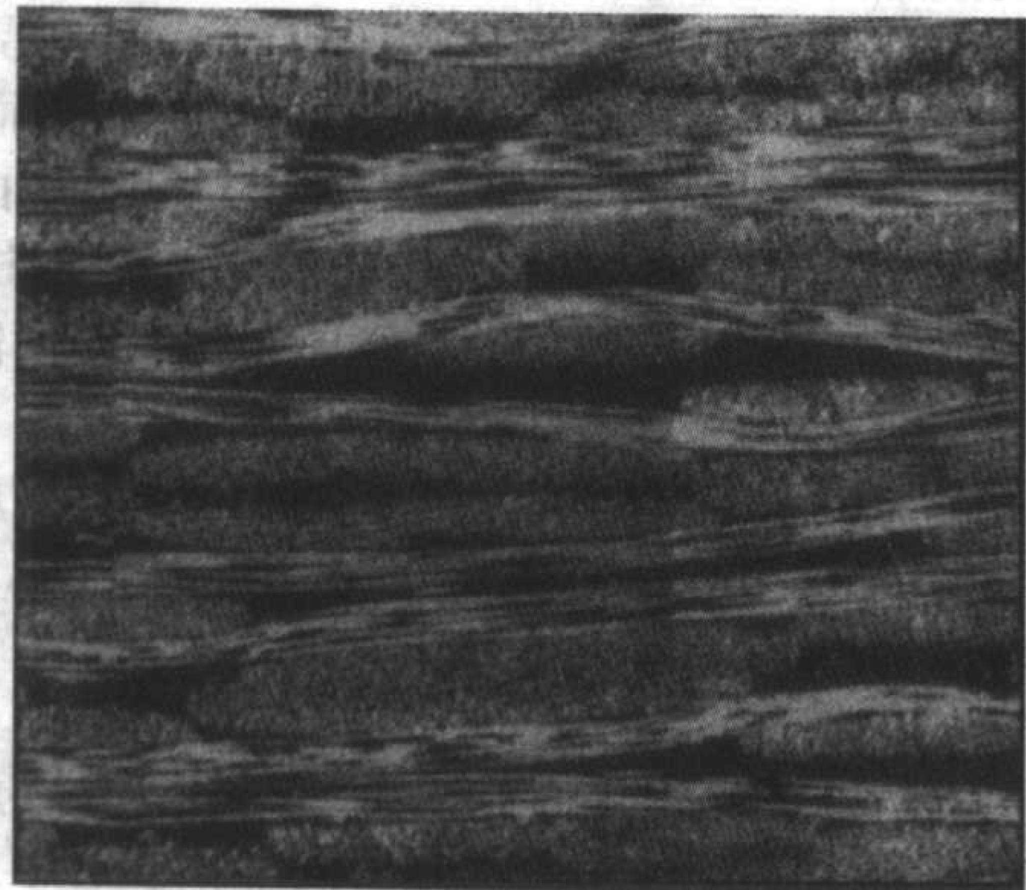


(b)

图2.7-24 1D－SiC/SiC复合材料光学照片

4.1.2 二维纤维增强陶瓷基复合材料的显微结构

二维纤维增强陶瓷基复合材料的典型显微结构如图2.7-25a）所示。由于二维纤维预制体层与层之间没有纤维的约束，当层间基体结合较弱时，往往会出现分层现象。同时层与层之间的纤维也会出现不同程度的变形，这主要是由于制备过程（特别是浸渍过程）中基体的形成不充分，纤维层与纤维层之间存在较大的孔隙，使得层与层之间的结合比较薄弱，容易导致裂纹的产生与扩展，所以在断裂过程中也很容易出现分层断裂，如图2.7-25b）所示。提高二维纤维增强陶瓷基复合材料的密度，可以有效地克服上述缺点，并且通过界面层的调节，可以获得性能优良的二维陶瓷基复合材料。



(a) 典型显微结构



(b) 裂纹扩展

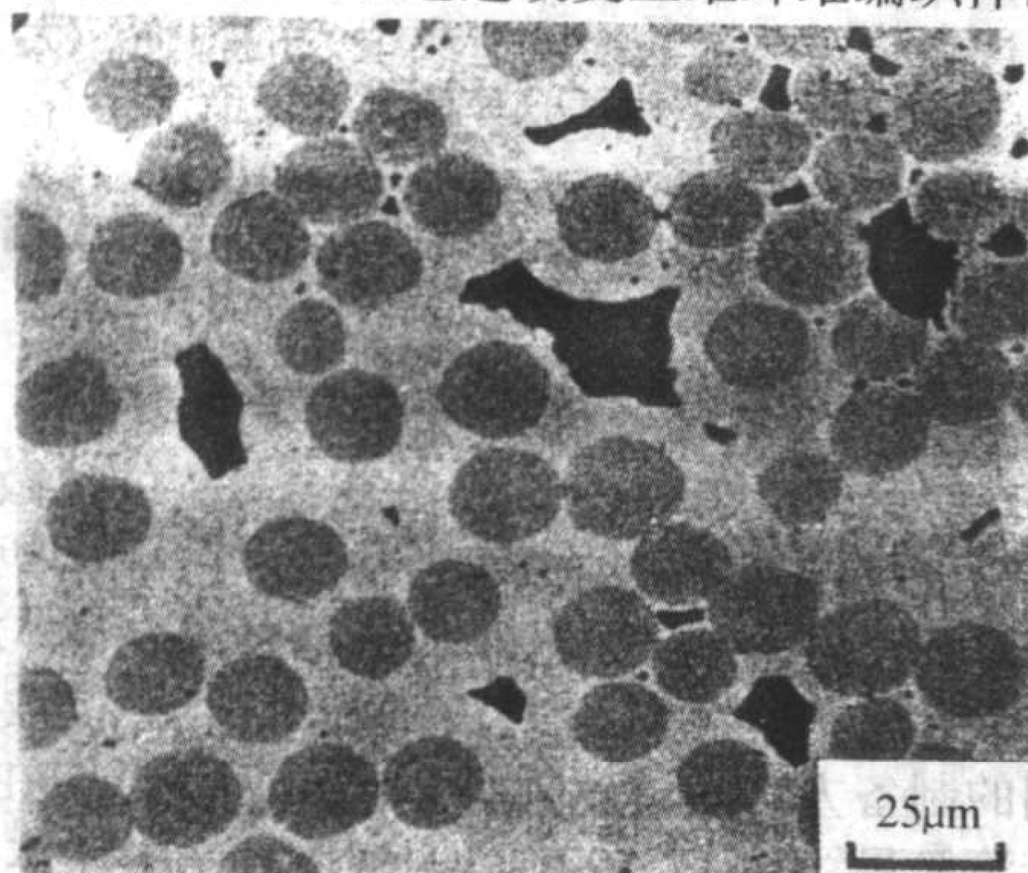
图2.7-25 2D（0/90）编织氧化物纤维增强氧化物陶瓷基复合材料的结构及裂纹扩展

4.1.3 三维纤维编织体增强陶瓷基复合材料的显微结构

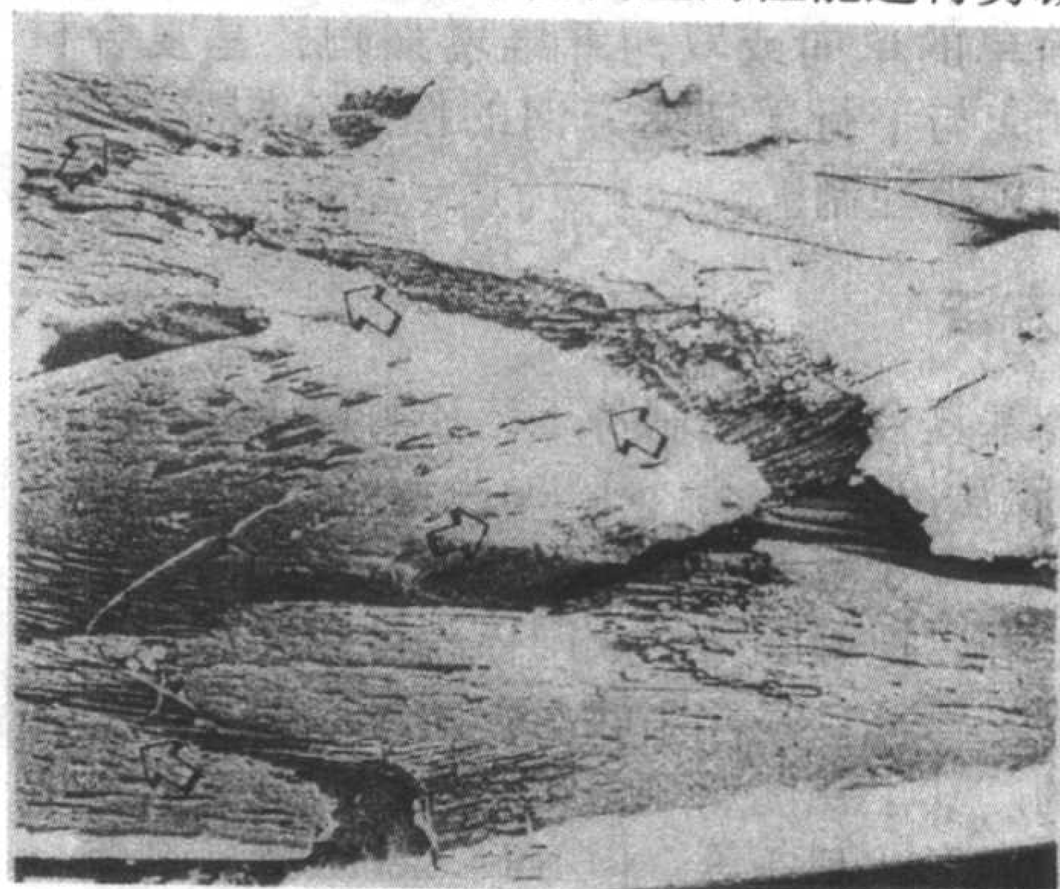
图2.7-26a所示为三维纤维编织体增强陶瓷基复合材料的显微结构。从图中可以看出，纤维分布比较均匀，而且克服了一维、二维纤维增强陶瓷基复合材料的各向异性的缺点，能够在复合材料各个方向上提高材料的性能，提高材料的各向同性。由图2.7-26b可知，裂纹的扩展没有出现分层现象，因而能够提高材料整体的断裂韧度。三维纤维陶瓷基复合材料同样存在纤维内的气孔和纤维束间的气孔，通常纤

维束间的气孔率比纤维束内部的高。

根据使用要求的不同，可以通过改变三维纤维编织体的编织方式（如采用三维四向编织或三维五向编织等），对陶瓷基复合材料在各个方向上的性能进行剪裁设计。



(a) 典型显微结构



(b) 裂纹扩展

图 2.7-26　3D Nicalon/SiC 复合材料的微观结构和裂纹扩展

4.2　力学性能

陶瓷材料具有很多优良的特性，不同的基体性能也使得纤维增强陶瓷基复合材料的性能有所差别。采用纤维作为增强体主要增强陶瓷材料的力学性能，如提高陶瓷材料的韧度等，所以本节主要讨论纤维增强陶瓷基复合材料的力学性能。

4.2.1　室温力学性能

（1）抗拉强度与弹性模量

由于陶瓷基体的断裂失效应变远远小于纤维的断裂失效应变，所以纤维增强陶瓷基复合材料的失效断裂首先是从基体开裂及裂纹扩展开始的。这主要是由于陶瓷基体中存在气孔等缺陷，容易产生应力集中而超过临界应力，使得基体开裂。纤维增强陶瓷基复合材料与纯基体的拉伸应力－应变曲线如图 2.7-27 所示。从图中可以看出断裂过程有以下几个阶段。

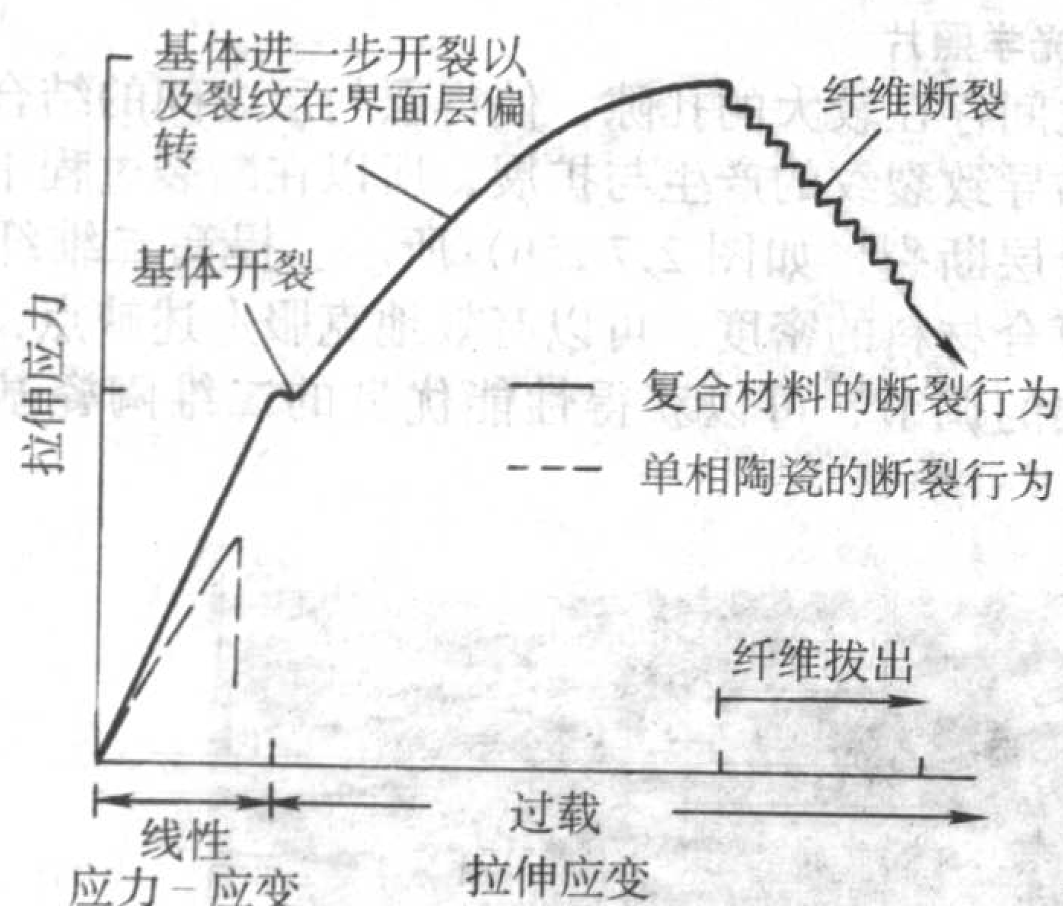


图 2.7-27　纤维增强陶瓷基复合材料和陶瓷基体的拉伸应力－应变图

1）弹性应变阶段　弹性应变阶段为图 2.7-27 中所示的直线阶段。该阶段基体与纤维的应力－应变符合虎克定理：$\sigma = E\varepsilon$；直线的斜率表示复合材料的弹性模量 E，对于纤维增强陶瓷基复合材料的弹性模量 E_C，满足两相混合定理（见图 2.7-28）：

$$E_C = (1 - V_f) E_m + V_f E_f$$

式中，C 代表复合材料；f 代表纤维；m 代表陶瓷基体。影响弹性应变阶段的因素主要有纤维的性能和纤维/基体的界面结合强度。如果纤维强度低，而界面结合强度高，则基体裂纹将穿过纤维，使材料脆性破坏，即材料经弹性应变时直接破坏而没有经过非线性变化；如果纤维的强度高而界面层相对比较弱，基体裂纹扩展到界面时将发生偏转而出现脱黏、纤维拉长等现象，降低材料对裂纹的敏感性，使得材料不发生破坏性断裂。

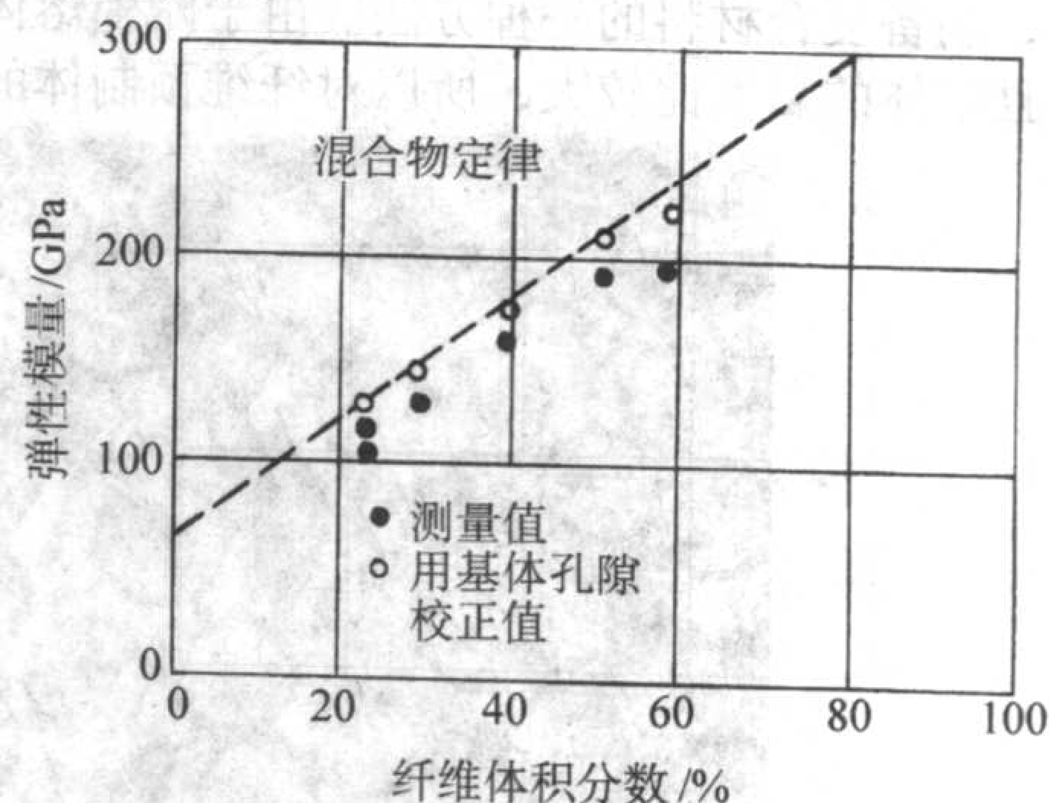


图 2.7-28　纤维体积分数与弹性模量的关系

2）非线性应力－应变阶段　非弹性应变的出现主要是由于材料基体进一步开裂、裂纹扩展和纤维/基体脱黏、纤维拉长、部分强度较弱的纤维发生断裂而引起应力－应变的非弹性过程。这个过程比较复杂，正是由于裂纹在界面的偏转、纤维/基体的脱黏等过程吸收了能量，降低了裂纹尖端的应力集中，提高了材料对应力的承载能力。当达到最大应力时，纤维、基体完全断裂。

与单质陶瓷脆性材料相比，纤维增强陶瓷基复合材料主要是降低了陶瓷材料对裂纹的敏感性，对于非线性阶段裂纹扩展，A.G.Evans 提出三种机制：由于脱黏界面的滑动阻力作用而产生纤维/基体界面的摩擦耗散，因而界面滑动阻力 τ 是一个关键参数，摩擦耗散过程与纤维表面的界面相与纤维的形貌有关，通过改变 τ 能够改变非线性行为损伤机制；基体裂纹导致弹性的增加；基体裂纹也能促使残余应力分布的变化，从而导致塑性应变。

纤维增强陶瓷基复合材料的损伤机制与施加应力以及纤维的定向有关。拉伸损伤机制主要有三类，如图 2.7-29 所示。Ⅰ类机制，基体开裂的同时纤维断裂。断裂纤维拔出时，在裂纹面产生牵制力而使应力重新分布，这类断裂方式可以用来确定缺陷的性质。Ⅱ类机制，基体多重开裂，而纤维少量断裂，基体将引起塑性变形，使得应力重新分布。这种损伤的纤维增强陶瓷基复合材料对气孔等缺陷不敏感性，如 SiC/CAS，正是由于基体的多重开裂使得应力重新分布，在一定程度上降低了裂纹的应力集中。Ⅲ类机制，基体开裂引起剪切损伤，在剪切损伤处应力重新分布。

3）纤维拔出阶段　在基体开裂后，基体的应力逐渐通过界面传递给纤维，使得纤维受到的应力逐渐增加，当纤维某些区域由于存在缺陷而发生断裂后，将从基体中拔出。在

拔出的过程中会与基体发生摩擦作用，从而吸收能量，使得材料并不突然失效。纤维拔出的数量、纤维表面粗糙度、纤维拔出长度与纤维/基体之间界面的作用强度有关。如果界面作用较弱、易于出现脱黏，纤维拔出容易；如果界面作用强，则纤维拔出短，甚至出现没有纤维拔出的破坏性失效。

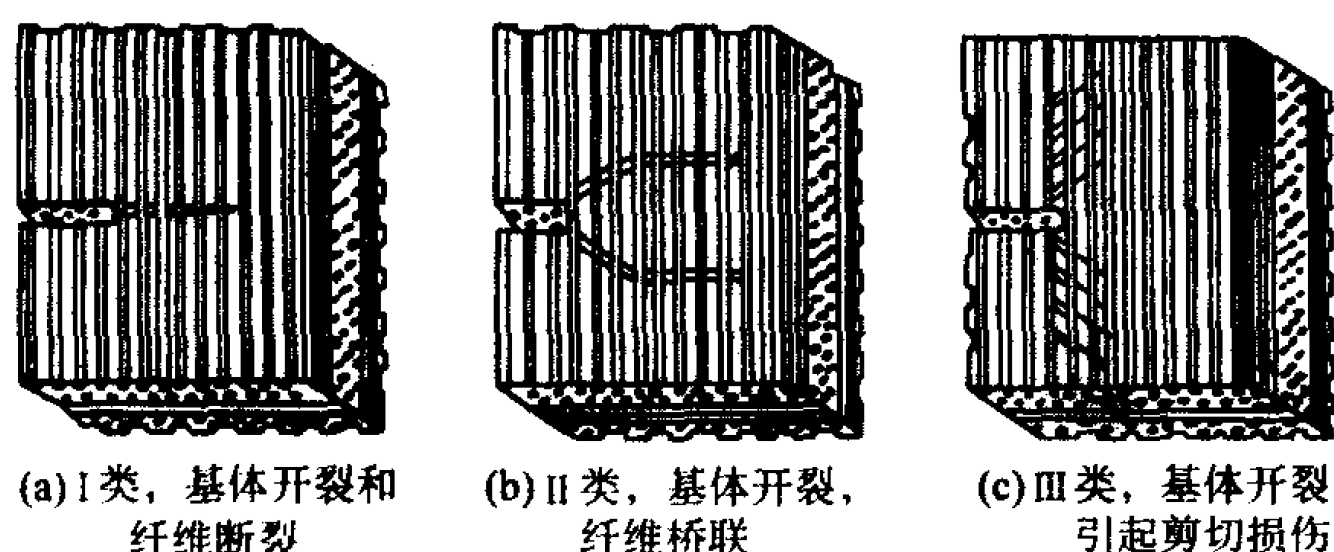


图 2.7-29　CMC 损伤机制

图 2.7-30 所示为几种纤维增强陶瓷基复合材料的拉伸应力－应变曲线。从这些曲线可以看出纤维增强陶瓷基复合材料的性能与基体的特性有很大关系，如 SiC/CAS 较其他基体的复合材料对裂纹有较低的敏感性。

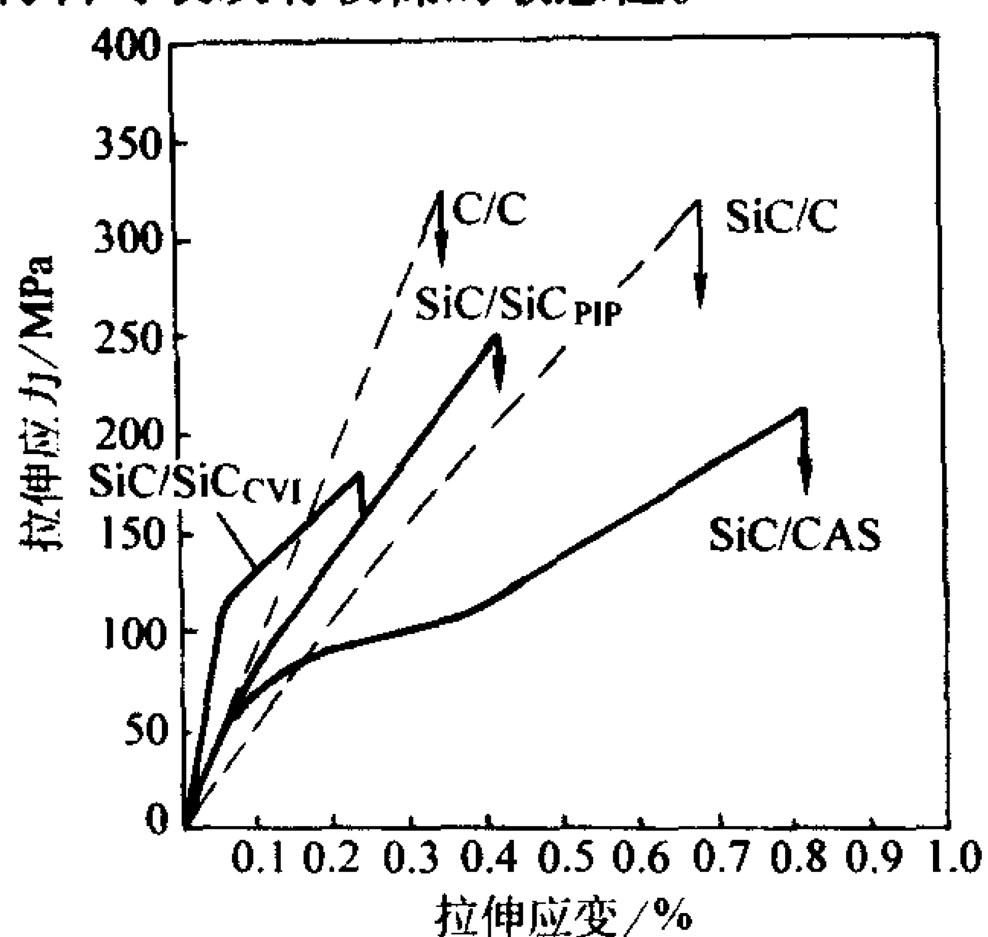


图 2.7-30　不同 CMC 的拉伸应力－应变关系图

一般情况下，纤维的弹性模量要高于陶瓷基体，增强体的加入，能够使复合材料的弹性模量有所提高。图 2.7-28 所示为纤维增强陶瓷基复合材料的弹性模量与纤维体积分数的关系，可以看出，弹性模量随纤维体积分数的增加而增加。从图 2.7-31 中可以发现，纤维平面方向的弹性模量要明显高于垂直于纤维平面的弹性模量，而且复合材料中的气孔率对弹性模量有很大的影响。二维纤维增强陶瓷基复合材料的弹性模量有一定的方向性，这主要与连续纤维的方向有关。纤维层与层之间的作用相对较弱，而且在纤维层与层之间的孔隙要比层内的孔隙大，所以在材料拉伸过程中，层与层之间很容易首先开裂而发生复合材料的断裂。

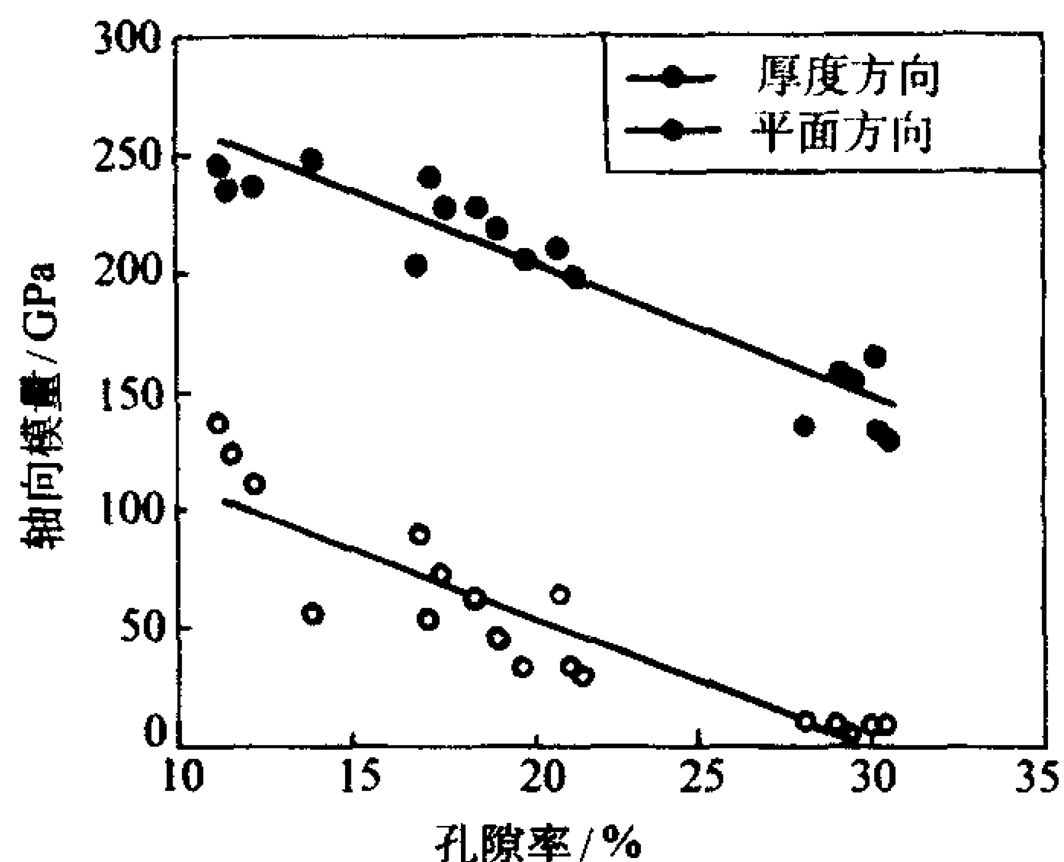


图 2.7-31　Nocalon™/SiC 复合材料弹性模量与孔隙率的关系

(2) 压缩及弯曲强度

由于刚性陶瓷基体（特别是高致密的基体）对纤维有更大的支撑作用，因而纤维增强陶瓷基复合材料的压缩断裂破坏强度一般高于抗拉强度。纤维增强陶瓷基复合材料的压缩性能和机理与复合材料的编织方式、基体的致密度以及施加应力的方向有关。以二维纤维增强陶瓷基复合材料为例，断裂机理为：同一纤维层的横向和纵向纤维束的分离；横向纤维束剪切开裂；纤维层间开裂。分层机理如图 2.7-32 所示。正是由于这三种情况共同促使压缩模量大大降低。如果是弱或多孔基体的纤维增强陶瓷复合材料，同聚合物基体一样，压缩断裂同时伴随着纤维束纽结带的形成。同时断裂强度与压缩过程中纤维束的偏心弯曲和纤维与基体的抗剪强度有关。纤维增强陶瓷基复合材料的压缩应力－应变关系与拉伸应力－应变相似，而压缩弹性极限应力更接近最大压缩强度。

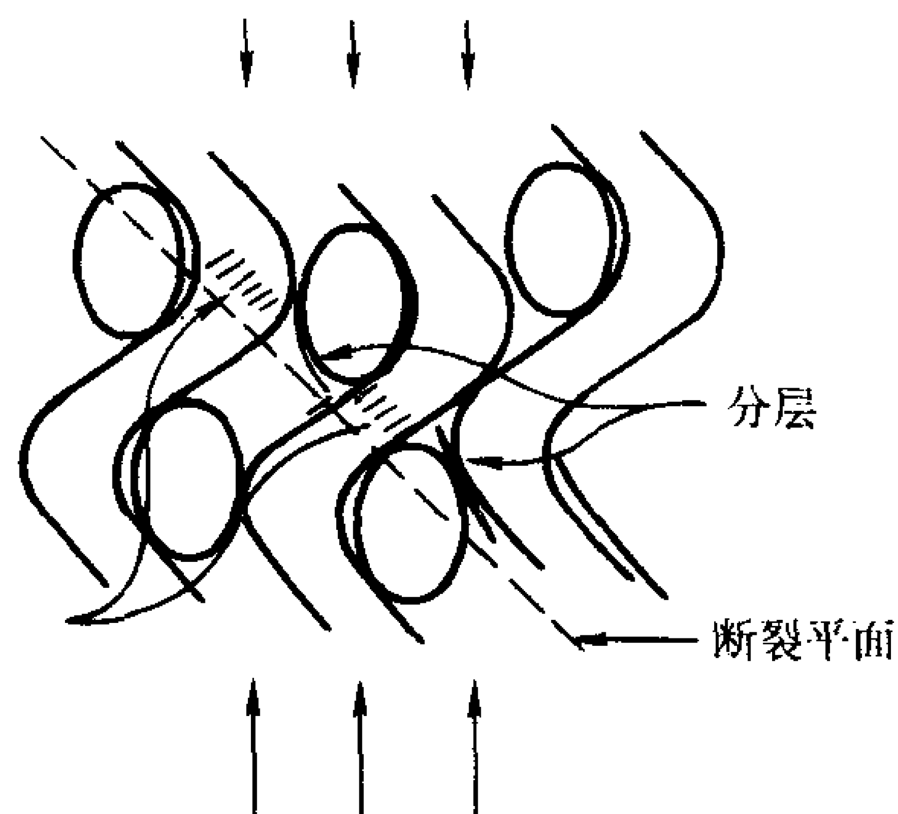


图 2.7-32　2D CMC 压缩的层剪切破坏

弯曲断裂性能主要是受力方向与纤维方向垂直，应力－应变关系也与拉伸应力－应变相似。但是由于材料弯曲过程中的应力分布不均匀（从一端压缩过渡到另一端拉伸），所以使得弯曲过程中复合材料受到剪切、拉伸和压缩的共同作用。断裂过程中的基体开裂、纤维/基体脱黏、纤维拔出过程有可能同时发生，所以采用弯曲应力－应变曲线并不能严格区分断裂过程的各个阶段，如图 2.7-33 所示。弯曲断裂是一个很复杂的过程，因此采用材料的弯曲性能评价纤维增强陶瓷基复合材料的性能有一定的局限性。

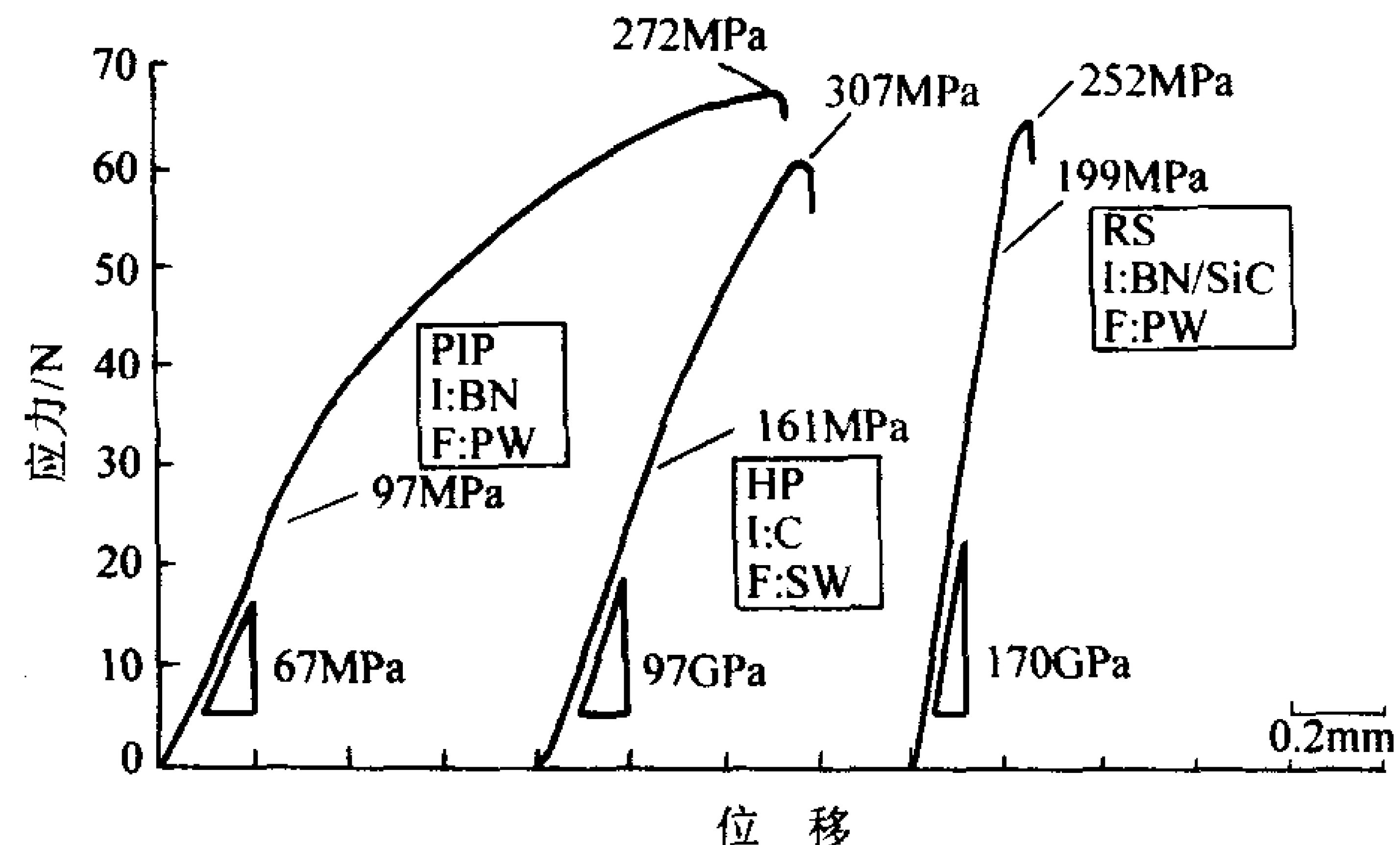


图 2.7-33　不同方法制备的 SiC/SiC 复合材料的载荷－位移曲线

(3) 影响因素

1) 纤维增强体的影响　纤维的强度对于纤维增强陶瓷基复合材料的断裂行为是一个很重要的参数。纤维增强陶瓷基复合材料的纤维增强体必须要有比基体高得多的强度，这样才能使得一旦基体开裂，导致基体裂纹的载荷能够传递给纤维，使纤维承受载荷，降低裂纹扩展的动力，特别是裂纹尖端的应力集中，从而阻碍裂纹的扩展。纤维增强陶瓷基复合材料的强度还与纤维含量有很大关系，裂纹从基体扩展到高强度、高韧度的纤维时裂纹发生偏转和桥联、纤维拔出以及纤维与基体间产生摩擦作用，使得陶瓷材料的断裂韧度得以大大提高。纤维含量的增加，裂纹扩展路径增加，发生作

用的纤维增加，因而阻止裂纹扩展的势垒增加，从而能够提高陶瓷材料的韧度；但是当纤维含量超过一定量时，制备时阻力增加，材料致密化困难。复合材料的致密度将影响材料的强度和断裂韧度。

2）热残余应力　复合材料中由于不同成分对于温度变化所产生的应变的差异使得复合材料内部存在一定的残余应力，而且很多复合材料的性能对于残余应力相当敏感。纤维增强陶瓷基复合材料由于基体与纤维的线胀系数不同，制备与应用的温度有一定差别，所以纤维增强陶瓷基复合材料中不可避免地存在残余应力。应用剪滞模型可以预测纤维增强陶瓷基复合材料的残余应力：

$$\sigma_f^T = k\Delta\alpha\Delta T \tag{2.7-1}$$

$$k = \frac{\overline{\omega}E_m E_f}{E_m(1-\nu_f)+E_f(1+\nu_m)} \tag{2.7-2}$$

式中，α、ν、E 分别为纤维和基体的线膨胀系数、泊松比和弹性模量；f、m 分别代表纤维和基体；$\overline{\omega}$为系数，与纤维表面的粗糙度有关。由公式可知，当纤维轴向线胀系数（α_f）小于基体沿纤维轴向的线胀系数（α_m），同时复合材料的应用温度小于材料制备温度时，基体在界面对纤维有压缩作用（即 $\sigma_f^T<0$），而基体沿纤维轴向受到拉伸的作用（即 $\sigma_m^T>0$）；当纤维的线胀系数大于基体的线胀系数时，纤维受到基体的拉伸，而基体沿纤维轴向受到压缩作用。

残余应力将对纤维增强复合材料的界面脱黏、断裂过程、材料的强度产生很大的影响。由以上分析可知，不同的线胀系数将产生不同的残余应力，使基体和纤维处于不同的受力状态。当纤维轴向和基体分别受到压缩和拉伸的残余应力时，基体的开裂有促使界面脱黏的趋势，但是纤维断裂将阻碍界面的脱黏；而当纤维和基体分别受到拉伸和压缩时，情况恰好相反。因此基体的强度和残余应力的作用共同影响复合材料的强度。对于弱基体，若基体和纤维分别受到拉伸和压缩的残余应力时，复合材料的强度要小于所受相反残余应力的复合材料的强度。对于强基体，基体和纤维分别受拉伸和压缩残余应力时，复合材料的强度要高于所受相反应力时复合材料的强度，这是由于基体和纤维存在压缩和拉伸残余应力促使纤维的断裂，纤维断裂将引起纤维与基体的脱黏，从而降低复合材料的强度。但如果基体受拉伸、纤维受压缩复合材料内部残余应力过大，使得基体和纤维作用过强，材料将出现脆性破坏。在此种情况下，纤维和基体之间需要通过过渡层来缓和残余应力，提高基体/纤维的脱黏能力。如何控制和利用界面中的残余应力是复合材料设计过程中需要考虑的一个重要机制。

3）密度　图2.7-34所示为纤维增强陶瓷基复合材料的密度与强度和断裂韧度的关系。随着复合材料密度的增大，材料的强度和断裂韧度都有所提高，而且越接近理论密度，强度和断裂韧度均迅速增加，最大强度达到 520 MPa，断裂韧度为 16.5 MPa·m$^{1/2}$。这是由于高致密性的材料内部缺陷少，有利于发挥材料各组分的性能。基体的气孔率也能影响材料的断裂行为，密度高的基体将强化纤维/基体的作用，如果纤维表面没有沉积弱界面层，则材料将发生脆性断裂。而对于孔隙率高的基体，降低了纤维/基体的作用，虽然可以避免材料的脆性破坏，但由于基体的性能大大降低，所以复合材料的力学性能（强度、弹性模量等）也随之降低，如图2.7-35所示。

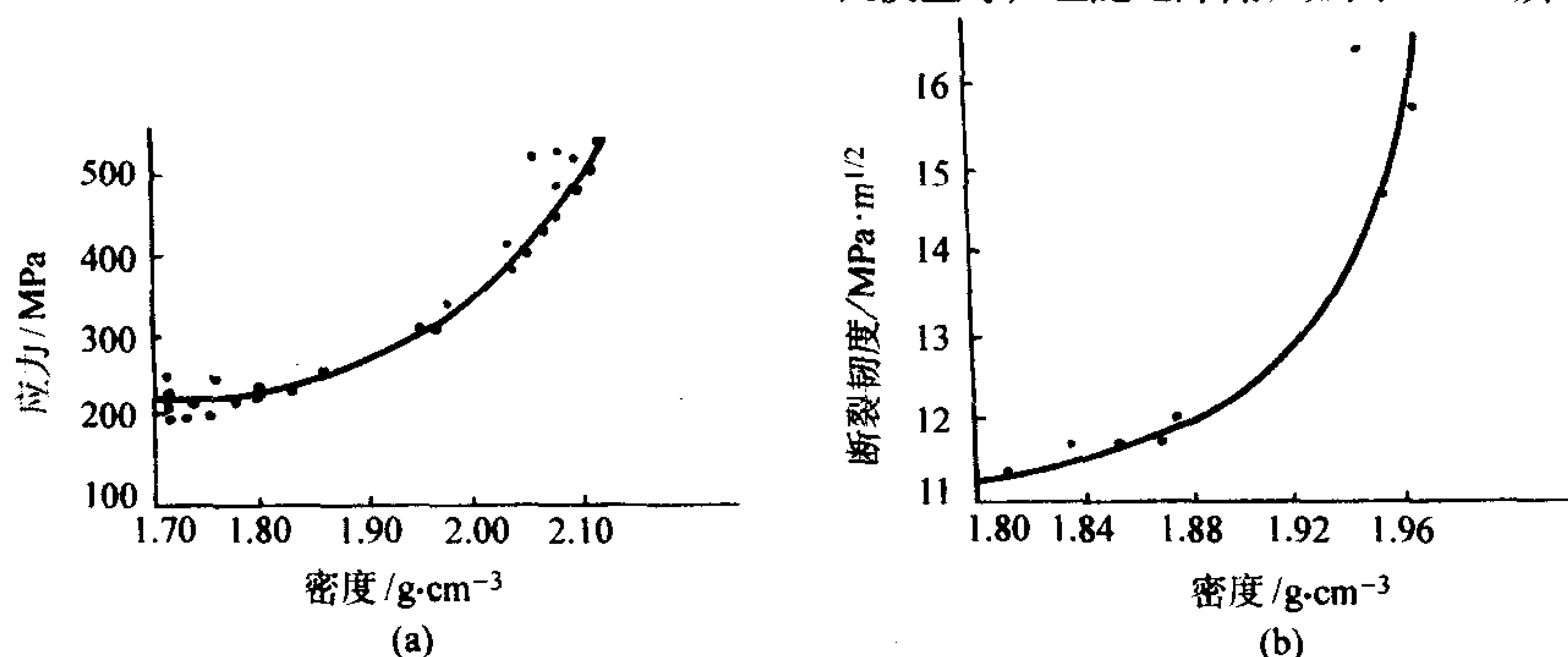


图2.7-34　三维 C/SiC 复合材料的密度与性能的关系

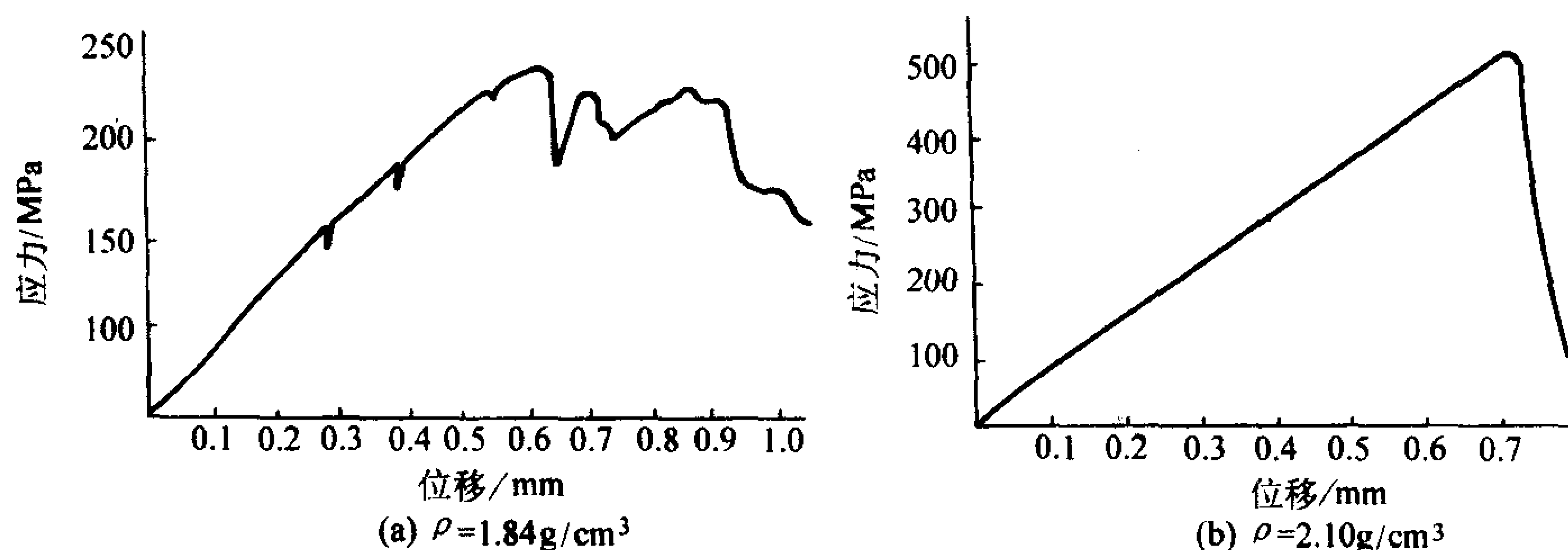


图2.7-35　不同密度的三维 C/SiC 复合材料的应力－位移曲线

4）界面　界面相在提高纤维增强陶瓷基复合材料的性能方面起到很重要的作用。界面能够缓解由于纤维/基体线胀系数差异而产生的残余应力，同时也能保护纤维在材料制备和使用过程中免受破坏。目前研究比较多的是裂解 C、BN 界面层。不同界面层厚度将影响复合材料的力学性能，图2.7-36所示为界面层厚度对材料性能的影响。当界面层厚度为0.19 μm 时，材料的抗弯强度为 318 MPa、断裂韧度为 14.7 MPa·m$^{1/2}$，无界面层时材料性能最差。主要是由于纤维表面的界面层能减少纤维表面的缺陷，提高纤维的强度，在一定程度上提高复合材料的强度；同时也能缓解纤维/基体的残余应力，降低纤维/基体的作用力，从而提高复合材料的力学性能。为了进一步提高纤维增强陶瓷基复合材料的性能，材料研究者对界面的结构和性能进行了优化，通过对界面的热处理和采用多层界面，提高纤维/界面和界面/基体的作用力，能够在一定程度上提高界面剪切力，从而提高传递应力的能力和基体的裂纹密度，特别是多层界面对于提高复

合材料的抗氧化性能具有良好的作用。

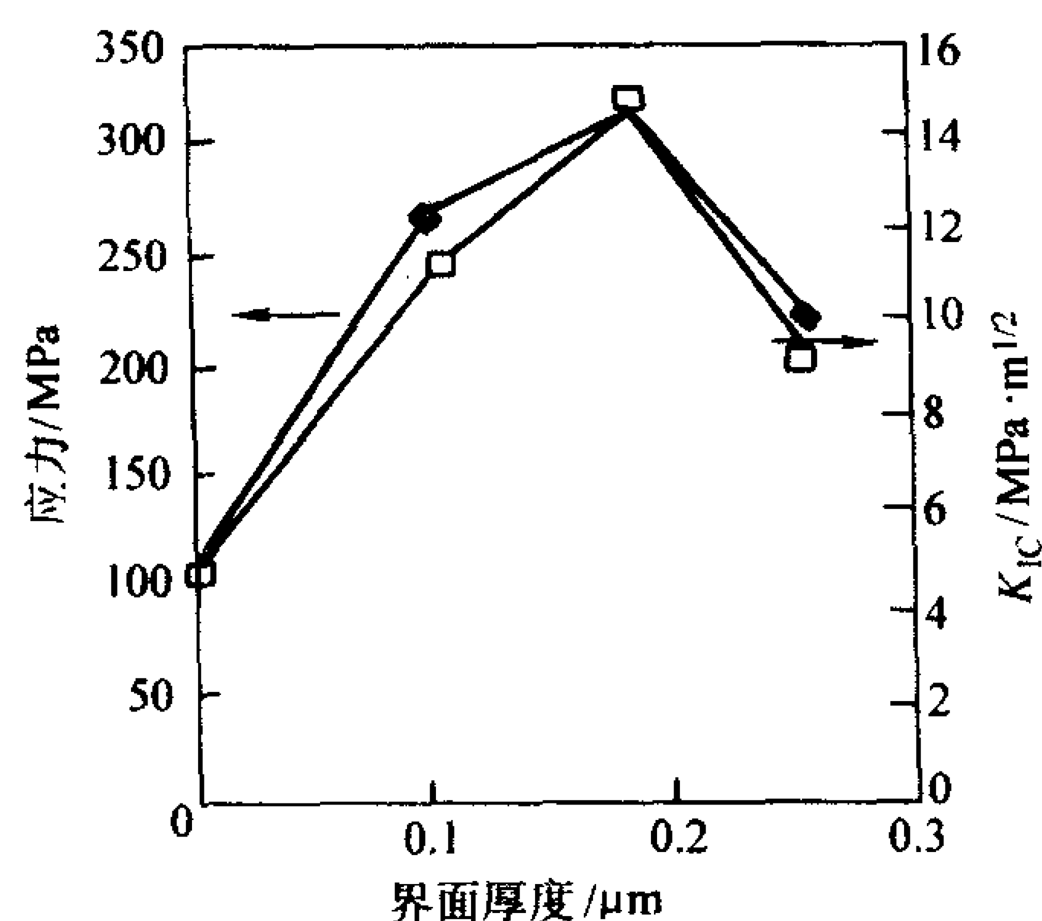
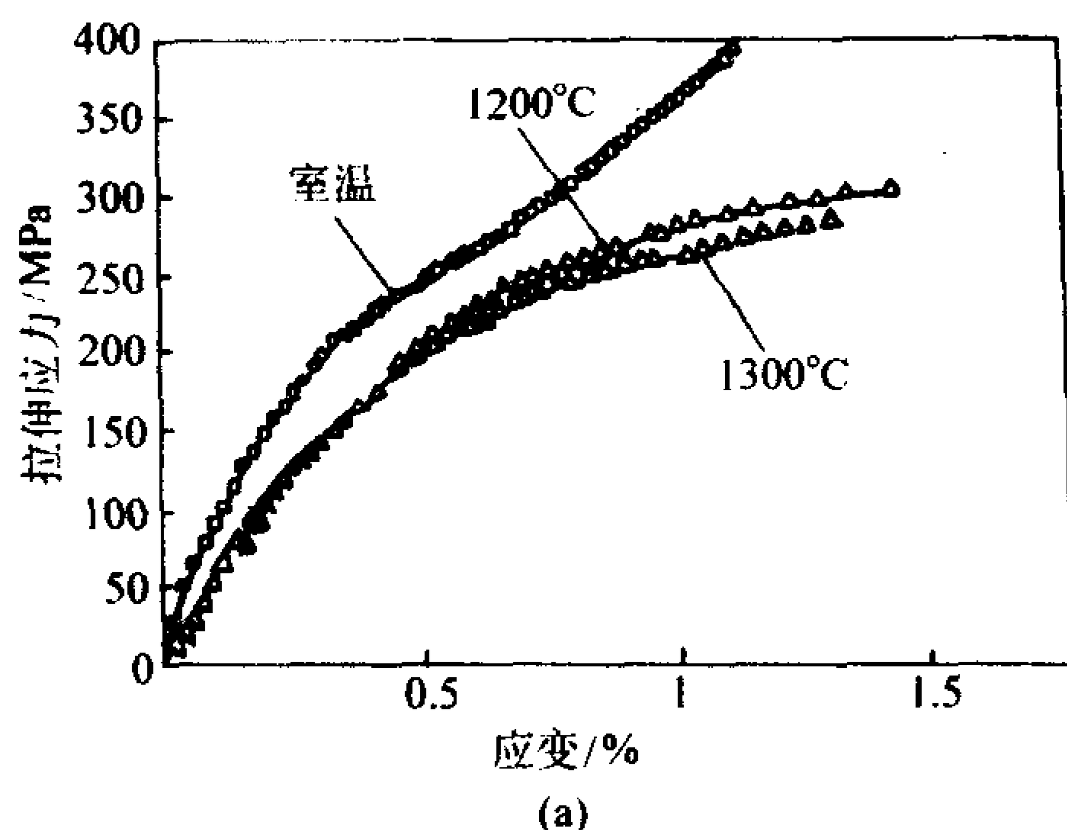


图 2.7-36　界面厚度对 C/SiC 复合材料力学性能的影响

4.2.2　高温力学性能

（1）强度

图 2.7-37 比较了 3-D Si-Ti-C-O/SiC 复合材料的常温和高温力学性能。复合材料的高温抗拉强度约为常温的 80%，材料的玻璃化处理（材料表面涂覆一层玻璃层）能够提高复合材料的力学性能如强度和断裂韧度。高温时，特别是在氧化气氛条件下，纤维增强陶瓷基复合材料的界面层易被氧化，一方面界面层被破坏，纤维容易被氧侵蚀，降低纤维的强度；同时高温下纤维易发生成核生长以及纤维表面的缺陷长大，也使得纤维的强度下降而降低复合材料的强度。对于没有玻璃相保护的复合材料，氧易扩散到纤维表面而生成脆性的氧化物，使纤维强度降低而断裂，并出现脆性断裂。而玻璃相的存在，能够提高氧的扩散势垒，阻碍氧的扩散，减缓界面层的氧化过程，在一定程度上能够保护界面层免受氧化，保持纤维的强度以及和基体的弱作用，使裂纹能够在界面发生偏转，以及纤维拔出。同时，在高温下多晶基体的晶



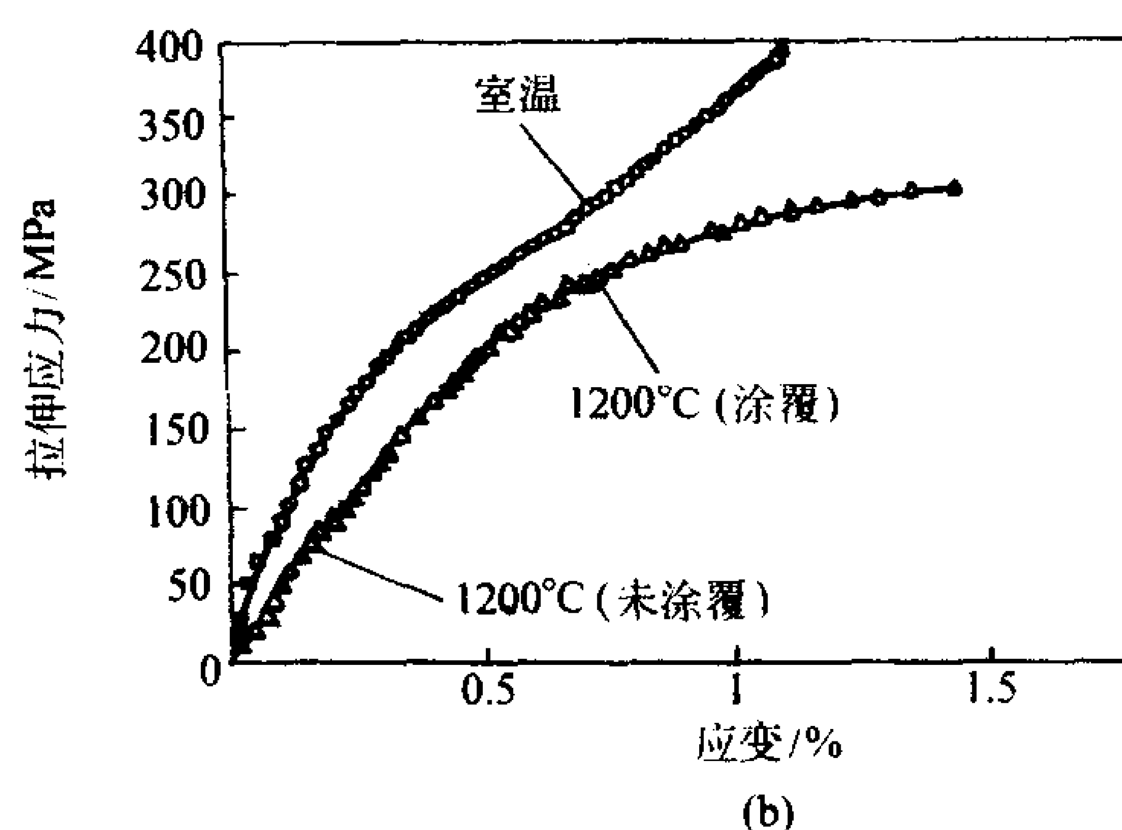


图 2.7-37　CMC 常温与高温拉伸的应力－应变图

界软化、纤维/基体间热膨胀残余应力降低甚至消除，这些都能降低纤维/基体的结合力，促进纤维拨出，保持纤维的增强作用。

（2）蠕变性能

基体开裂、界面脱黏、纤维断裂都将影响纤维增强陶瓷基复合材料的蠕变性能。图 2.7-38 所示为基体及复合材料的蠕变特性。当基体、纤维完好且界面结合完好时，纤维增强复合材料的蠕变变形与组分蠕变性能成线性关系。

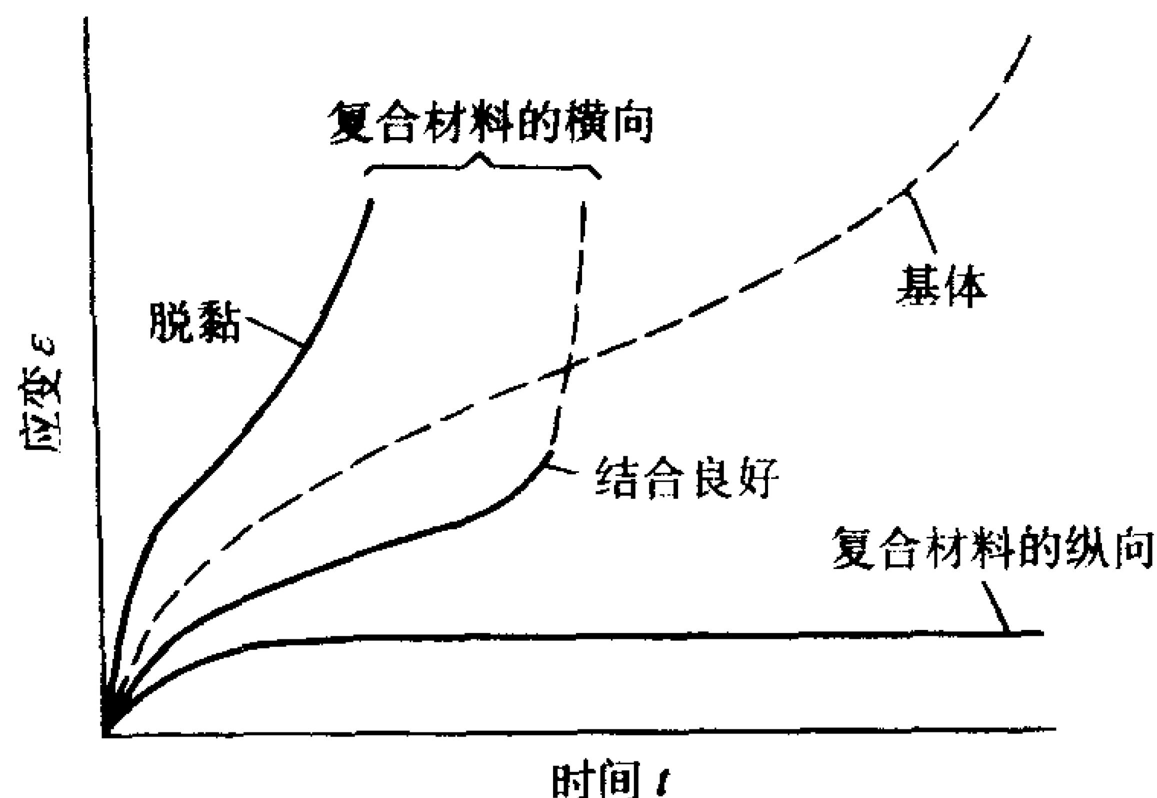


图 2.7-38　单向 CMC 的蠕变特性

一般情况下，纤维增强陶瓷基复合材料的蠕变断裂与纤维和基体的蠕变速率失配比率（creep rate mismatch ratio，即纤维与基体的蠕变速率比，简称 CMR）有关，当基体的蠕变速率大于纤维的蠕变速率（CMR < 1）时，基体蠕变过程中将所承受的载荷向纤维传递，纤维的断裂破坏决定了材料的蠕变破坏过程；当基体的蠕变速率小于纤维的蠕变速率（CMR > 1）时，纤维的蠕变过程将载荷传递给基体，从而使基体出现开裂。如 SiC/SiC 复合材料的 CMR > 1，复合材料随时间变化应力将从纤维向基体转移致使基体开裂。

图 2.7-39 所示为 Hi－Nicalon 纤维增强 SiC 基复合材料、SiC 基体与 Hi－Nicalon 纤维的蠕变性能比较。从图中可以看出，纤维增强陶瓷基复合材料的蠕变性能介于纤维与基体的蠕变性能之间。在基体不存在裂纹时，材料的蠕变行为可以从纤维与基体两相混合规律来预测应力将从弱抗蠕变性的成分传递给高抗蠕变性的成分；若基体存在裂纹，纤维将承受更高的载荷，促进裂纹处纤维的蠕变，使得复合材料的蠕变应变大大增加，并且裂纹的存在，使得蠕变更加复杂。减少基体的裂纹可以提高材料的抗蠕变性能。若纤维的抗蠕变性比基体差，则情况相反，并将促使蠕变加速，而引起永久蠕变。一般情况下，最小蠕变速率满足：

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT)$$

式中，A 为常数；n 为蠕变应力指数；Q 为蠕变表观激活能；R 为气体常数；T 为热力学温度。蠕变应力指数在5～25之间。纤维增强陶瓷基复合材料的蠕变性能主要由抗蠕变性能差的成分所控制，应力会传递给抗蠕变性好的成分，最终使材料蠕变破坏。

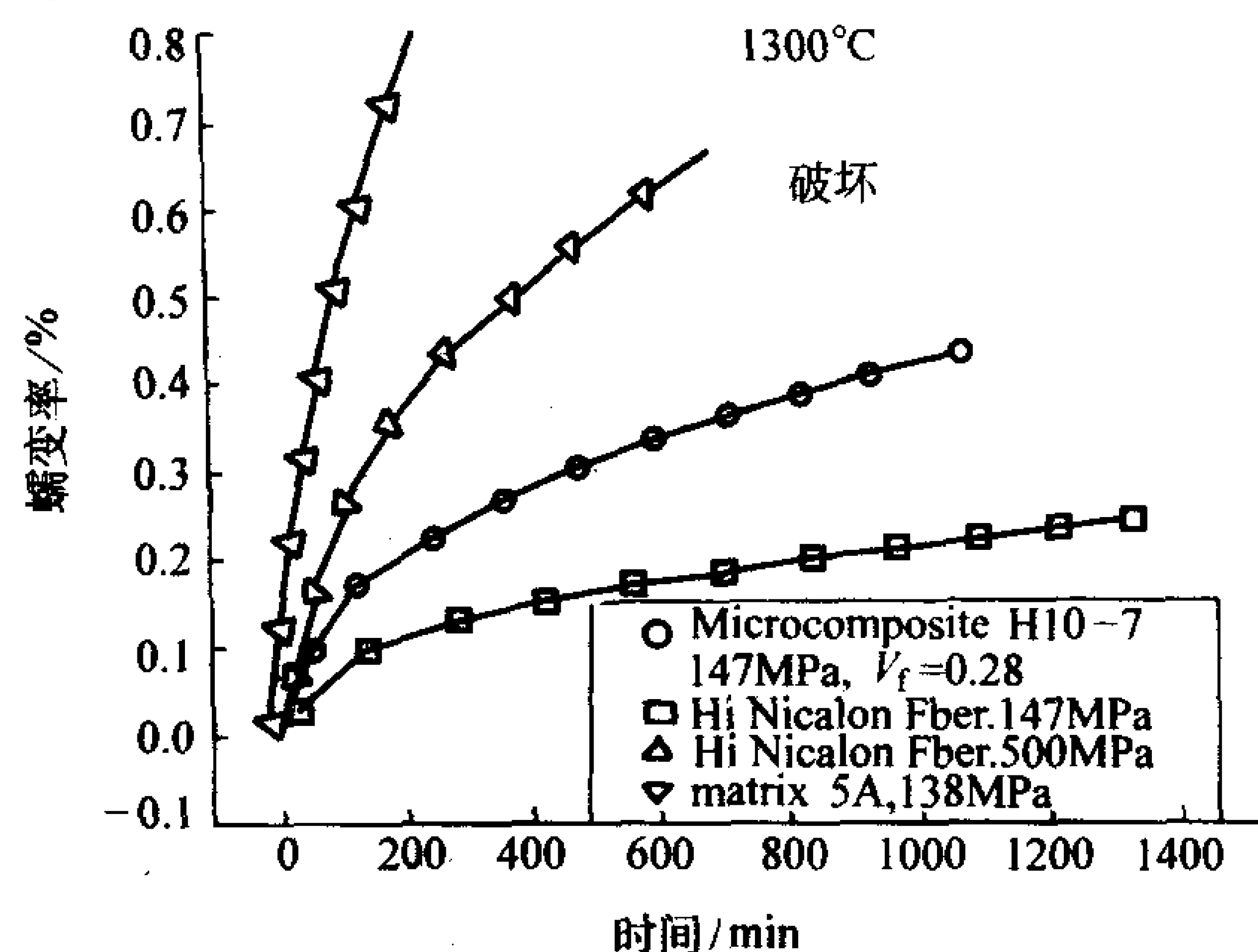


图 2.7-39　材料、基体和纤维在 1 300℃的蠕变性能比较

图 2.7-40 所示为不同纤维增强陶瓷基复合材料在不同温度、压力、纤维编织体和不同基体以及气氛条件下的蠕变性能。由图可知，在较高温度和较大的压力条件下每种材料的蠕变速率和蠕变应变都增大。在较低温度时，恒速蠕变速率小于 10^{-6}/h，表明材料在此条件时为稳定蠕变。如 SiC_f－SiBC，在 1 473℃、120 MPa 条件下经过 20 h 的应变是1 373℃的 3 倍。

氧化条件下，非氧化物纤维增强非氧化物陶瓷基复合材料的蠕变性能影响比较大。如 SiC/SiC 复合材料在空气中的抗蠕变性小于在 Ar 中的抗蠕变性，如图 2.7-41 所示。无论是材料的蠕变速率还是材料的蠕变断裂时间，氩气条件下 SiC/SiC 复合材料的性能要明显好于空气中的性能。主要是在空气中，一方面，界面层的氧化，在纤维周围留下一层环状多孔层；另一方面，在纤维和基体表面生成一层氧化物。纤维表面环状多孔层以及形成的氧化物（SiO_2）大大降低了纤维的强度和延展性，同时也将强化纤维和基体间的作用。由于纤维强度的降低和纤维、基体的作用加强，使得在空气中的抗蠕变性能降低。

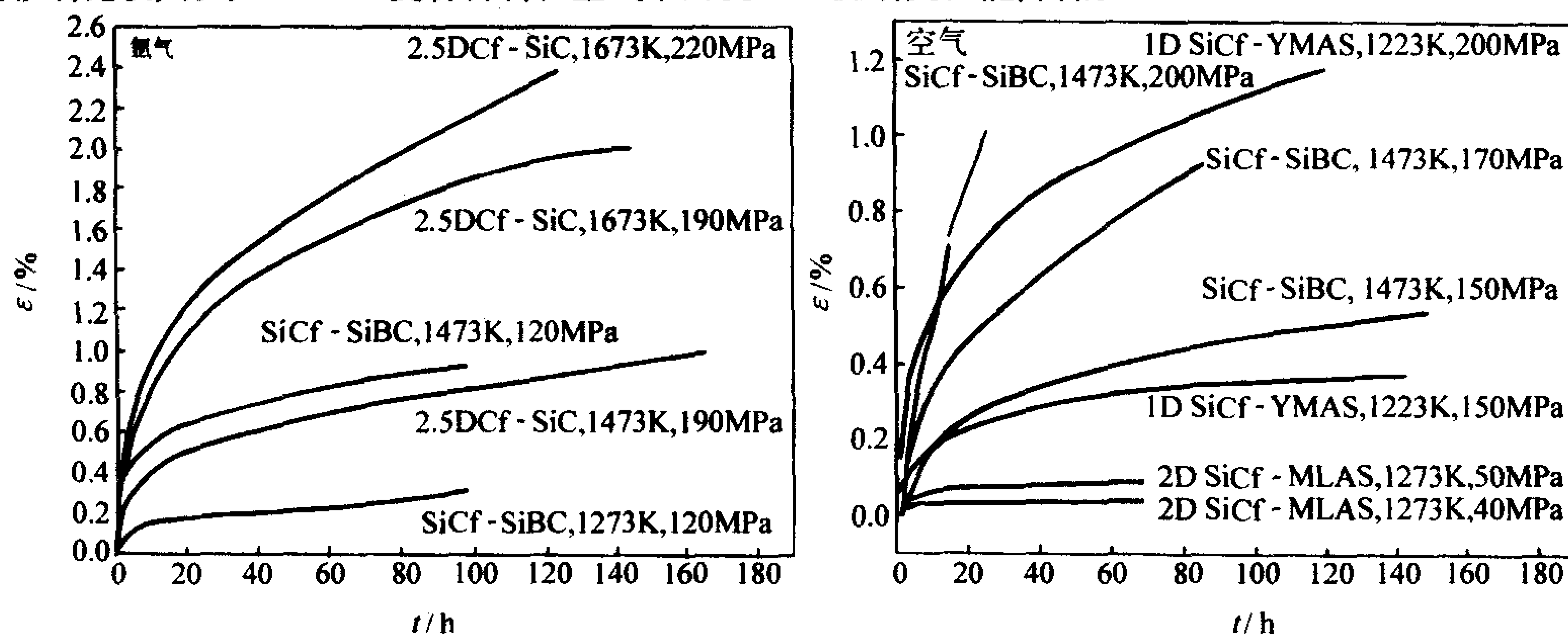


图 2.7-40　不同 CMC 在不同条件下的拉伸蠕变性能图

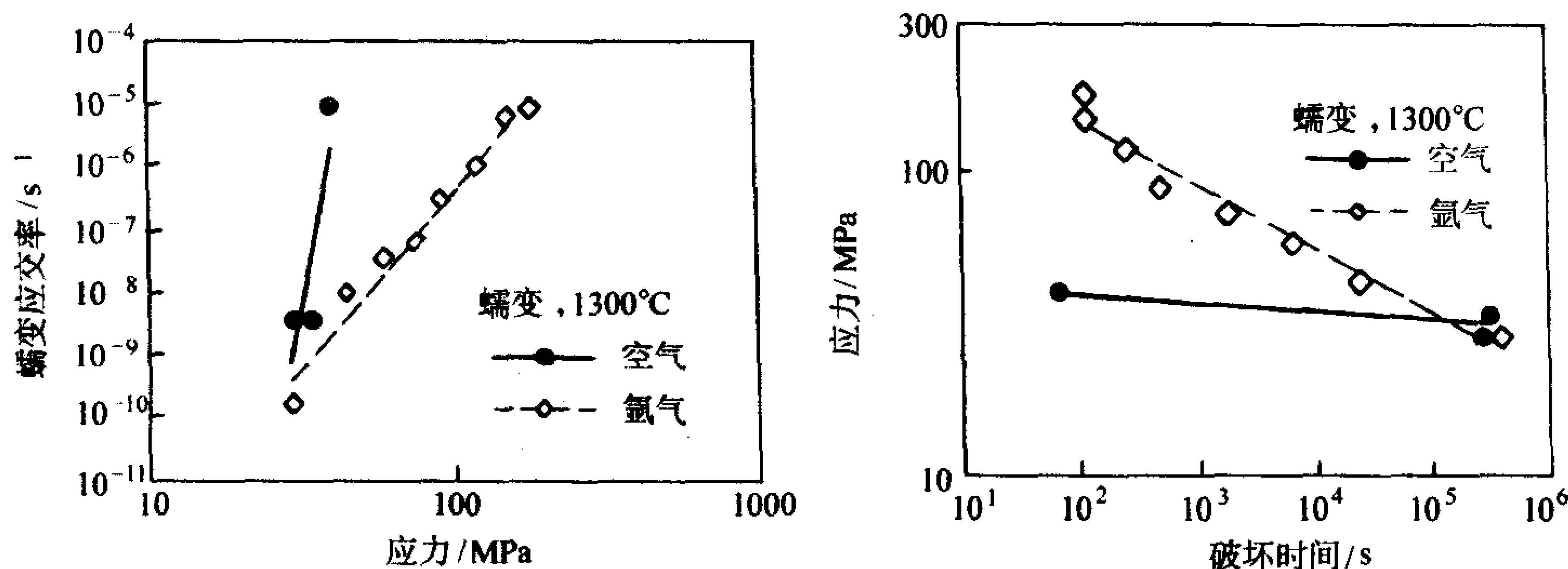


图 2.7-41　SiC/SiC 复合材料在空气和氩气中的蠕变特性

4.2.3　疲劳性能

在循环载荷作用下，纤维增强陶瓷基复合材料会发生基体开裂和纤维断裂，最终使材料断裂破坏。疲劳状态的出现必须在循环负载使基体出现裂纹后，即在应力超过基体开裂应力时，才出现疲劳，如图 2.7-42 所示。一般情况下，疲劳临界值 σ_{th} 高于基体开裂应力 σ_{mc}，纤维增强陶瓷基复合材料的疲劳特性才出现。当疲劳应力高于材料最大应力 σ_{uts} 时，第一周期应力循环材料就发生断裂；当 $\sigma_{mc}<\sigma_{th}<\sigma_{uts}$ 时，需要到一定周期循环应力后，材料才会发生断裂；而当 $\sigma_{th}<\sigma_{mc}$，应力循环变化（如到 10^6～10^8 周期）将不能使材料破坏。循环载荷作用下，裂纹的周期性张开和封闭促使发生桥联的纤维所受应力周期性地变化，导致纤维、基体脱黏区循环滑动，进一步促使界面破坏和纤维、基体脱黏，逐渐降低应力的传递能力，而随着应力周期的延长，纤维基体的脱黏区不断增加，促使纤维断裂增加，最终使纤维增强陶瓷基复合材料破坏。

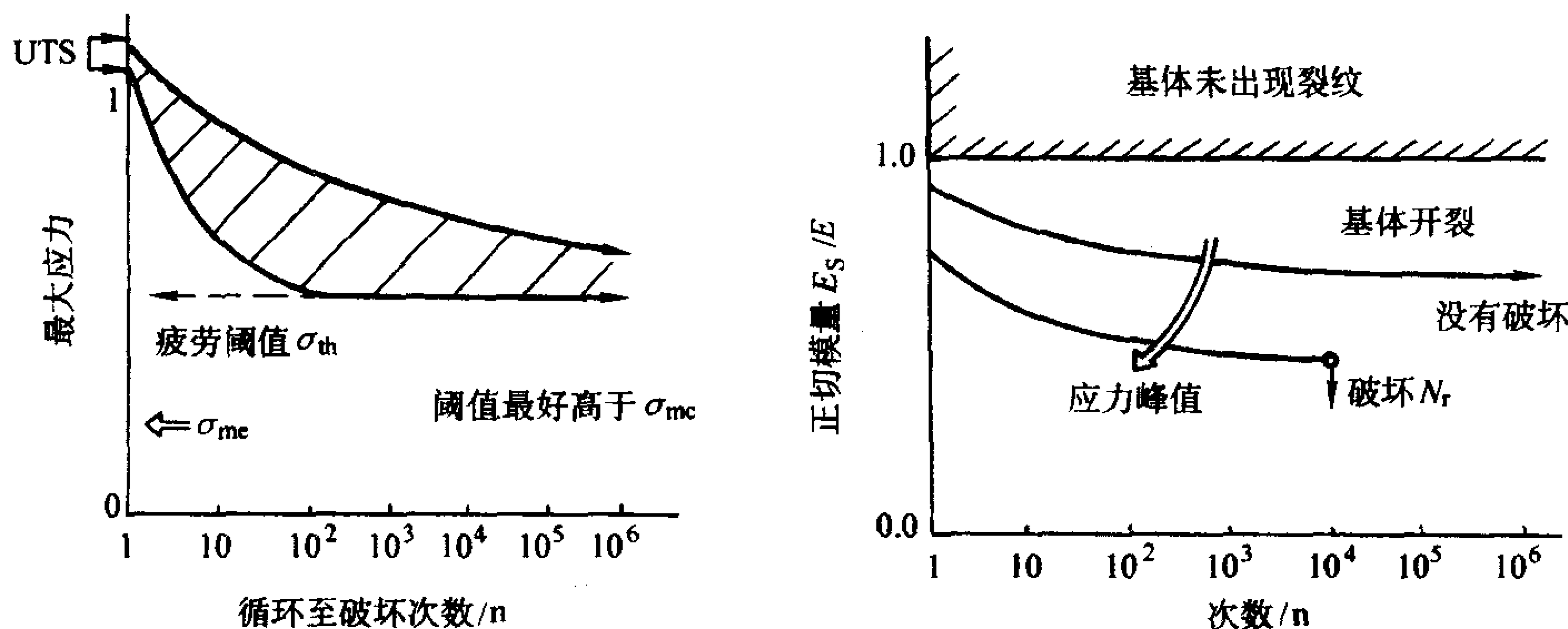


图 2.7-42　疲劳作用对纤维增强陶瓷基复合材料的性能影响

常温时，纤维增强陶瓷基复合材料的疲劳极限应力一般为最大断裂强度的 65%～80%，相当于或略低于（10%）比例极限应力。由于纤维的强度通常大于基体的强度，裂纹被纤维所桥联，所以常温时疲劳性能主要是由于循环加载使得

纤维/基体脱黏、纤维与界面循环反复摩擦作用，使得纤维表面因摩擦而磨损，弱化纤维强度至断裂，疲劳裂纹将继续向前扩展。高温时，纤维增强陶瓷基复合材料的疲劳机制不同于常温。随着温度的升高，基体的临界切应力下降，开裂应力也下降；温度升高时，界面残余应力的降低，使纤维脱黏能力增加，同时纤维界面的摩擦阻力降低以及纤维和基体的高温蠕变作用，大大降低了材料的强度，特别是纤维的强度，即疲劳与蠕变共同作用，大大降低材料的疲劳性能，如高温时的疲劳极限应力为最大断裂强度的30%。

对纤维增强陶瓷基复合材料疲劳性能的影响除温度以外，还有加载的频率、载荷的大小以及纤维的含量等。随着频率的增加，复合材料断裂所施加载荷的循环次数增加，材料断裂寿命缩短，如图2.7-43所示。同时载荷的增加，使疲劳应力更接近于最大断裂强度，基体裂纹后桥联的纤维所受应力增加，促使纤维基体的脱黏和纤维的摩擦作用，降低材料的疲劳性能。

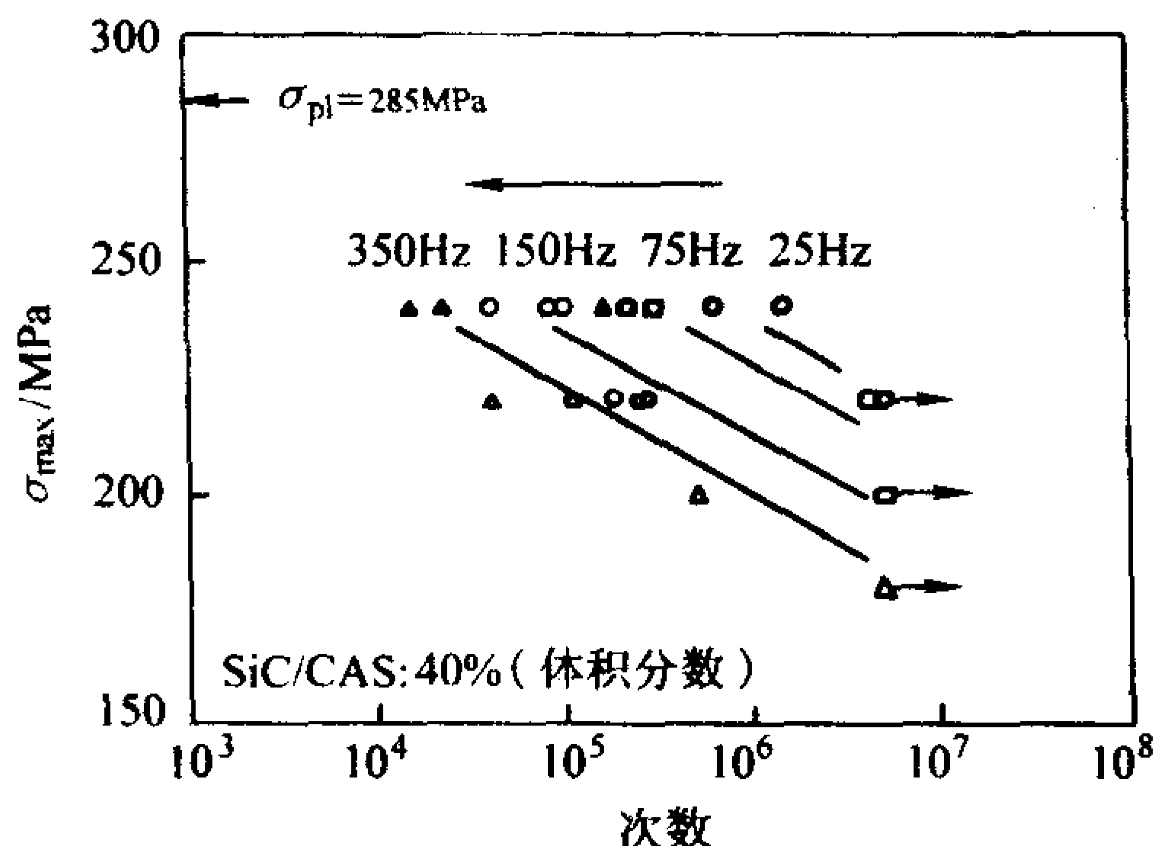


图2.7-43 CMC疲劳性能与载荷的关系（大小、频率）

4.3 高温抗氧化性能

氧化物纤维增强陶瓷基复合材料具有优良的抗氧化性能，但是高温抗蠕变能力低，特别是氧化物纤维，使其高温应用受到限制。非氧化物陶瓷的抗蠕变性能明显高于氧化物陶瓷，因而纤维增强陶瓷基复合材料的高温应用主要是非氧化物陶瓷基复合材料。

纤维增强陶瓷基复合材料的抗氧化性能主要取决于基体、纤维以及界面。由于陶瓷基体具有较好的抗氧化性能，所以复合材料的抗氧化性能主要是通过提高纤维与界面的抗氧化性能力以及通过调整工艺、组成来提高抗氧化能力。

纤维增强陶瓷基复合材料断裂韧度提高的关键在于通过界面弱化纤维/基体之间的相互作用。高温裂解炭能够很好地起到这一作用，但是裂解炭在温度高于800℃时对氧很敏感，高温下抗氧化性能比较差。对于高温抗氧化性界面的研究，长期以来一直是复合材料研究的重要课题。BN以及多成分界面如（C/SiC）$_n$，由于在高温氧化时生成的玻璃相（SiO_2、硼硅玻璃等）对裂纹起封闭作用，提高了氧的扩散势垒，改善了材料的高温抗氧化性能。图2.7-44很好地说明了BN界面的高温氧化性能。在氧化过程中，炭在中温时易被氧化而留下一层孔隙，氧很容易沿孔隙扩散，当BN被氧化时生成B_2O_3，随后与基体或纤维氧化产生的SiO_2形成硼硅玻璃，该玻璃相阻碍了氧的扩散，同时SiO_2的生成减少了B_2O_3的气化损失，能够避免纤维内部的BN界面被进一步氧化，从而保证材料的性能，提高材料的抗氧化能力。图2.7-45所示为BN界面的常温与高温性能。从图中可以看出，1 200℃时，含BN界面的Hi-Nicalon/SiC复合材料的抗拉强度与常温时基本相同，到1 400℃时抗拉强度才有所降低（见图2.7-45b）。而对于碳界面层的Tyranno™/SiC复合材料，在1 200℃时抗拉强度明显降低，尤其是没有进行表面玻璃化处理的复合材料，如图2.7-45a所示。

同时也可以利用复合材料表面在高温时自身形成一层保护层（如SiC被氧化时形成的SiO_2），保护材料以免被进一步氧化，温度能够达到1 600℃，在保证材料性能的同时，大大提高了材料的使用温度。

4.4 其他性能

除力学性能以外，纤维增强陶瓷基复合材料的性能还包括热学性能，如热导率、抗热震性等。热导率与复合材料的密度有很大关系，由图2.7-46可知，热导率随材料密度的增加而增加，主要是由于气孔率的降低能够减少声子传播过程中的扩散。

复合材料的抗热震性能，是指材料经受剧烈的温度变化或在一定温度范围内冷热交替作用而不产生破坏的能力。纤维增强陶瓷基复合材料的抗热震性能与材料的制备方法、纤维以及纤维的编织方式等因素有关。如二维SiC/SiC复合材料，裂纹出现的临界温度要低于单相的SiC陶瓷。减少纤维束内部的气孔，能够提高复合材料的抗热震性能。纤维编织

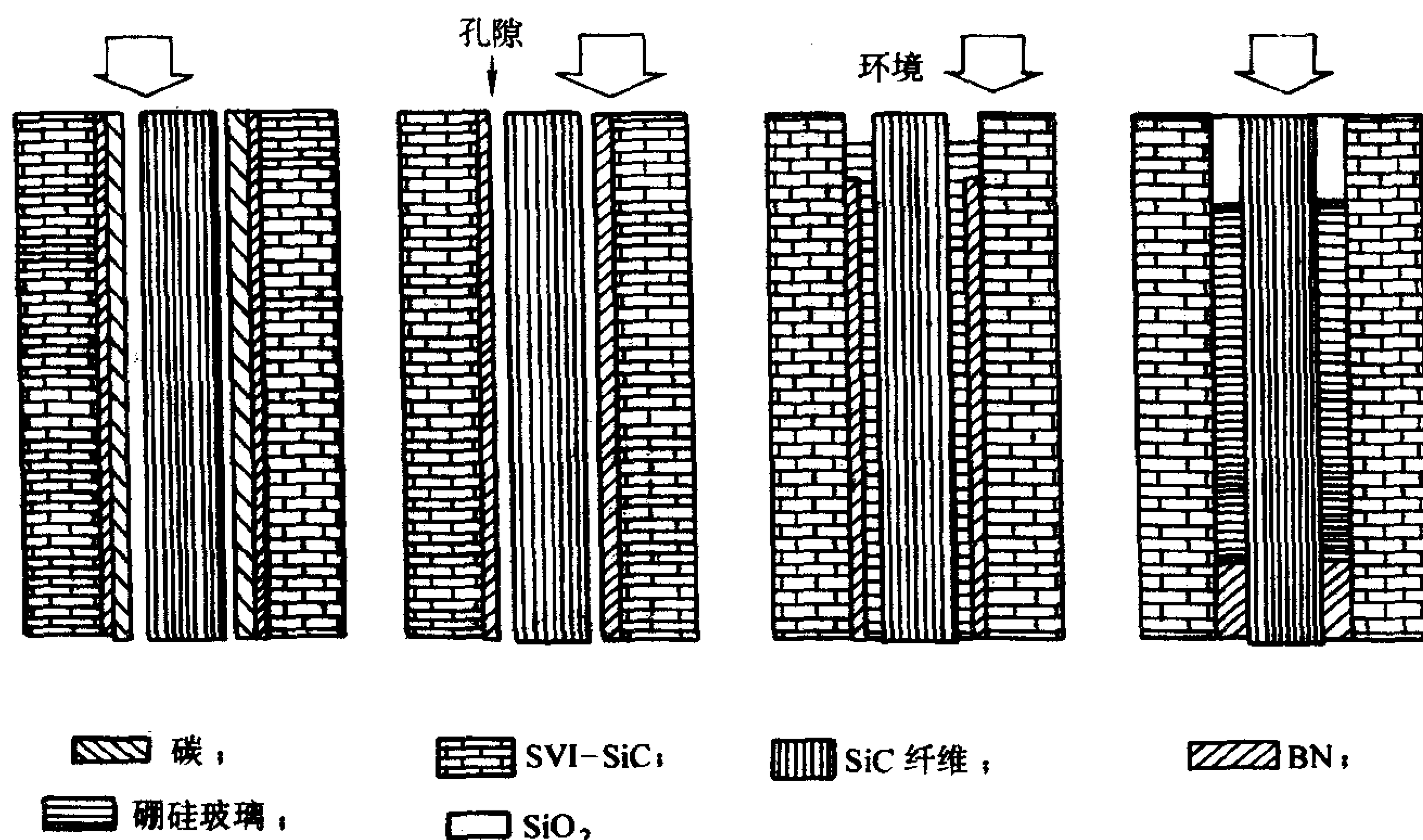


图2.7-44 BN界面层和裂解碳界面的氧化过程

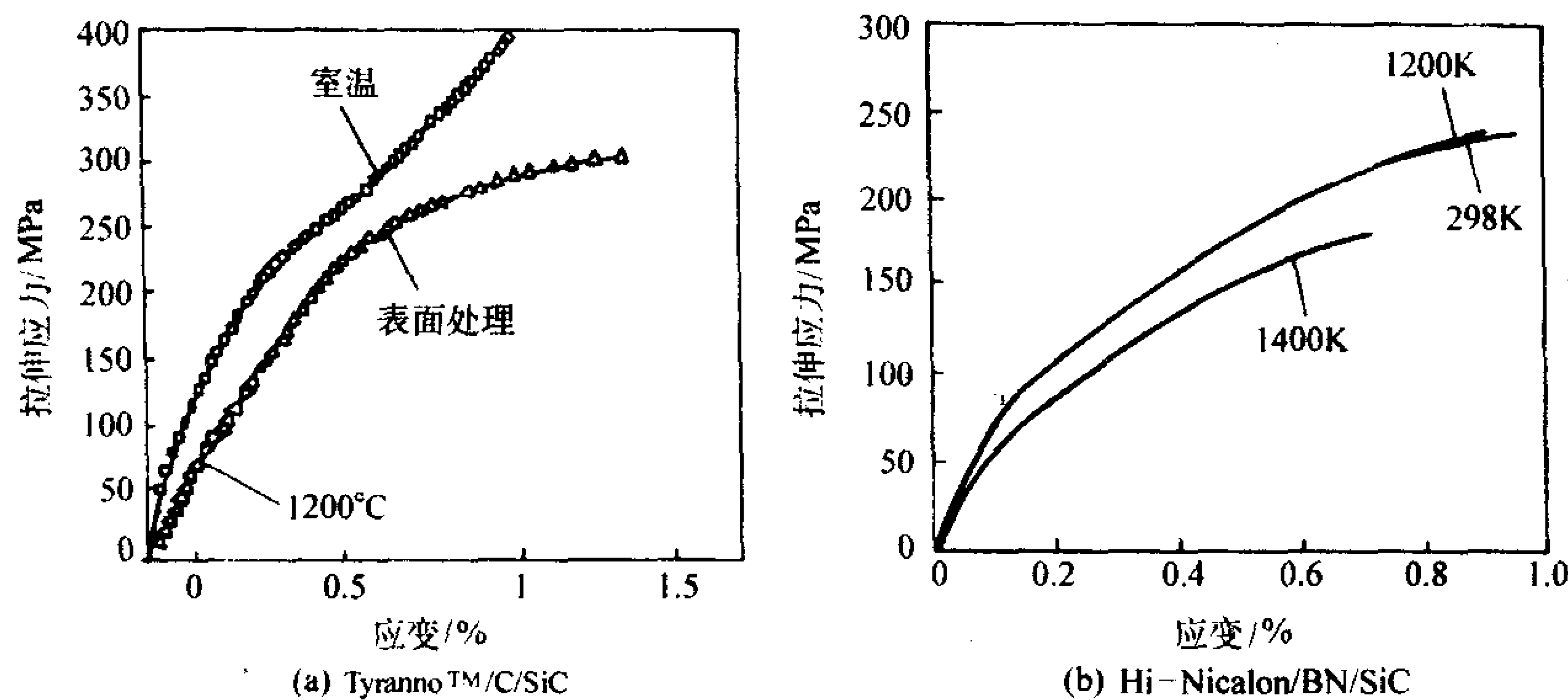


图 2.7-45 不同界面在不同温度下的拉伸应力-应变性能

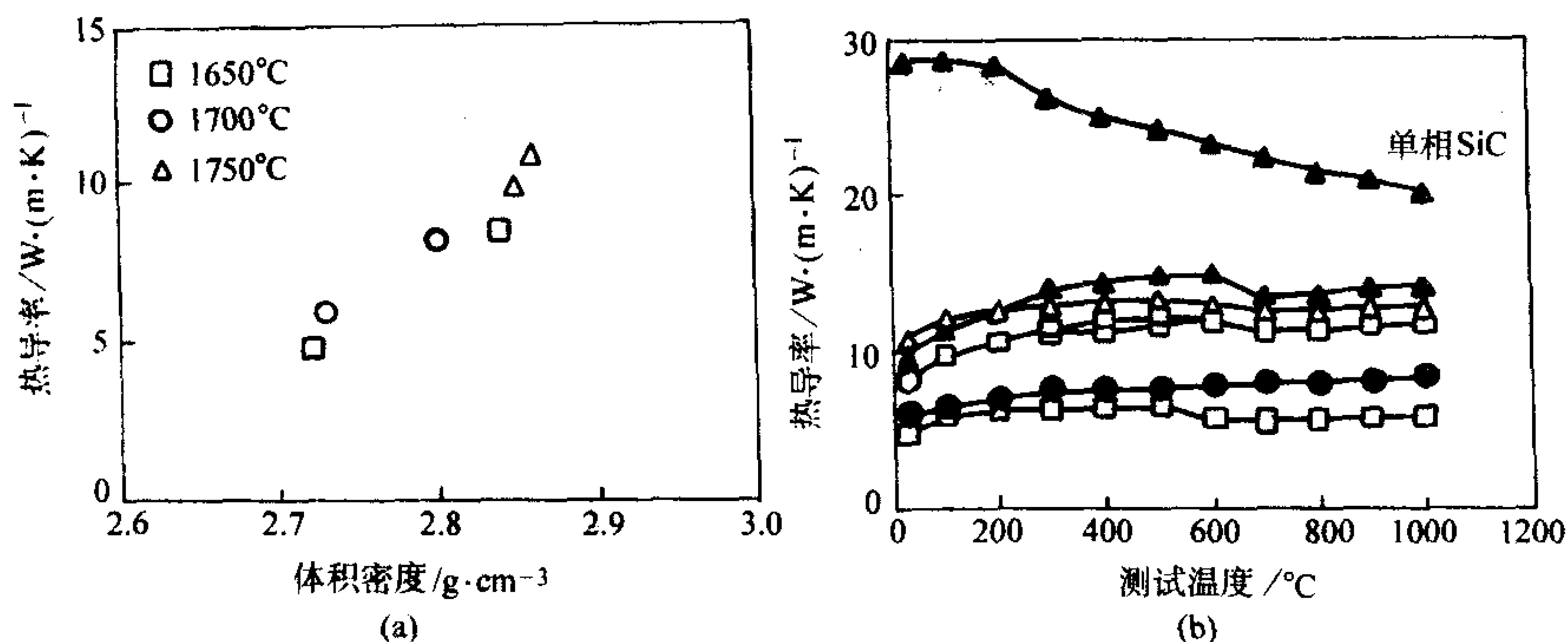


图 2.7-46 不同烧结温度 SiC/SiC 复合材料的热导率与密度和测试温度变化关系

方式对纤维增强复合材料的抗热震性能也有一定的影响。如 2D 纤维增强陶瓷基复合材料的抗热震性能要优于单向和 0°/90°的抗热震性能，如断裂强度、弹性模量、基体开裂应力等，主要是由于单向和 0°/90°的抗剪强度较低使得基体更容易开裂所致。

5 纤维增强陶瓷基复合材料的评价技术

5.1 界面性能评价

5.1.1 纤维增强陶瓷基复合材料界面性能的一般分析

纤维增强陶瓷基复合材料的力学行为主要是指纤维/基体界面层的脱黏和滑动行为。界面层的热力学性质对复合材料的性能起关键作用，因而有必要对整个过程进行分析。一般可以假设以下两个参数来表述：一个是与界面脱黏相关的参数，另外一个是与界面滑动相关的参数。图 2.7-47 所示为纤维增强陶瓷基复合材料的脱黏与滑动模型。纤维增强陶瓷基复合材料的界面出现脱黏是属于Ⅱ型断裂模式，在该种断裂模式中用脱黏能 Γ_i 表示界面的解离；剪切阻力 τ 表示界面滑动行为。当界面发生解离和界面滑动时，脱黏能 Γ_i 不能超过纤维断裂能 U_f。Γ_i/U_f 的大小与纤维和基体的弹性模量失配有关，大多数纤维与基体，弹性失配很小，因而 Γ_i 与 U_f 的关系为

$$\Gamma_i/U_f \leqslant 1/4 \tag{2.7-3}$$

由于一般纤维的断裂能约为 20 J/m^2，由式（2.7-3）可知最大脱黏能约为 5 J/m^2。

对于解离后纤维与基体的摩擦满足摩擦定律：

$$\tau = \tau_0 - \mu\sigma_{rr} \tag{2.7-4}$$

τ_0 与纤维表面的粗糙度有关，即

$$\tau_0 = \frac{E_m E_f}{E_f(1+\nu_m)+E_m(1-\nu_f)}\left(-\frac{A}{r}\right) \tag{2.7-5}$$

σ_{rr}是由于纤维与基体膨胀系数失配而对界面的热应力，即

$$\sigma_{rr} = \frac{E_m E_f}{E_f(1+\nu_m)+E_m(1-\nu_f)}(\Delta\alpha\Delta T) \tag{2.7-6}$$

式中，E_m、E_f 分别为基体和纤维的弹性模量；ν_m、ν_f 分别为基体和纤维的质量分数；A 为纤维表面的粗糙度；r 为纤维的直径；$\Delta\alpha$ 为膨胀系数差（$\Delta\alpha=\alpha_m-\alpha_f$）。

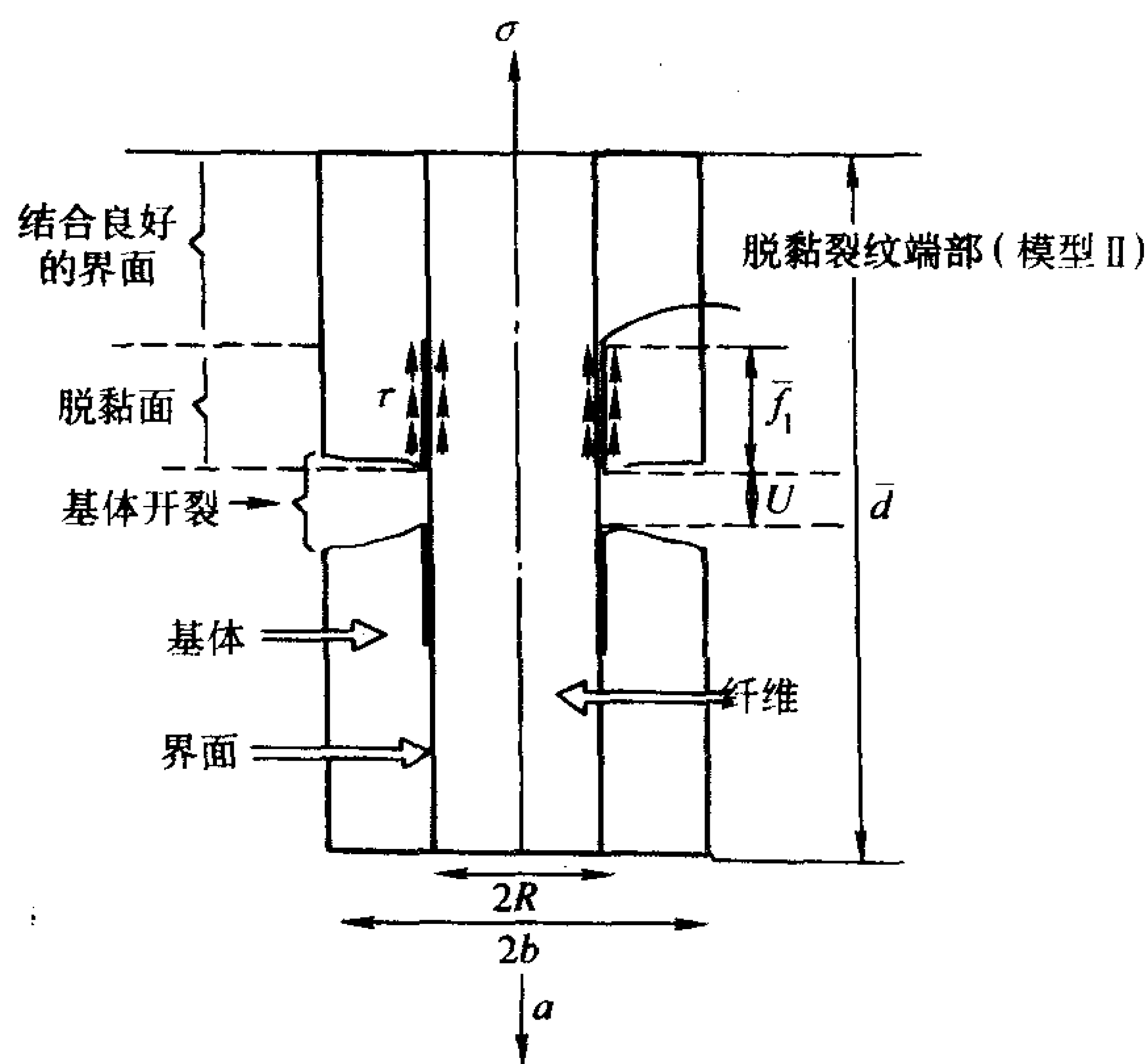


图 2.7-47 CMCs 纤维与基体的脱黏与滑动模型

5.1.2 纤维增强陶瓷基复合材料的界面表征

为了能够很好地评价纤维增强陶瓷基复合材料的性能以及纤维与基体的关系。有必要对界面层的性能进行测定，它将有助于指导我们选择适合的纤维、基体、界面层以及制备工艺。目前对界面的表征方法主要有纤维的压入/压出、纤维拔出和加载卸载滞回曲线等。

（1）纤维压入法

纤维压入/压出法是测定纤维增强陶瓷基复合材料界面性能的一种简单可行的方法。1984 年，Marshall 首次提出用 V 形压头能够测量脆性纤维增强脆性基体复合材料的界面特性。

该方法是用 V 形压头将试样中的纤维从复合材料中压

出，纤维滑动的距离与压头所施加的力有关，如图 2.7-48 所示。在忽略纤维泊松比的变化时，压头所施加的力完全转化为纤维的摩擦力 τ，同时估算出纤维与基体相对滑动的距离 u，得到下式：

$$\tau = \frac{p^2}{4\pi^2 lr^3 E_f} \qquad (2.7\text{-}7)$$

$$u = 2\pi r^2 lE_f / P \qquad (2.7\text{-}8)$$

式中，τ 为纤维与基体的摩擦力；P 为压头所施加的力；l 为纤维压入的距离；r 和 E_f 分别为纤维的半径和弹性模量。

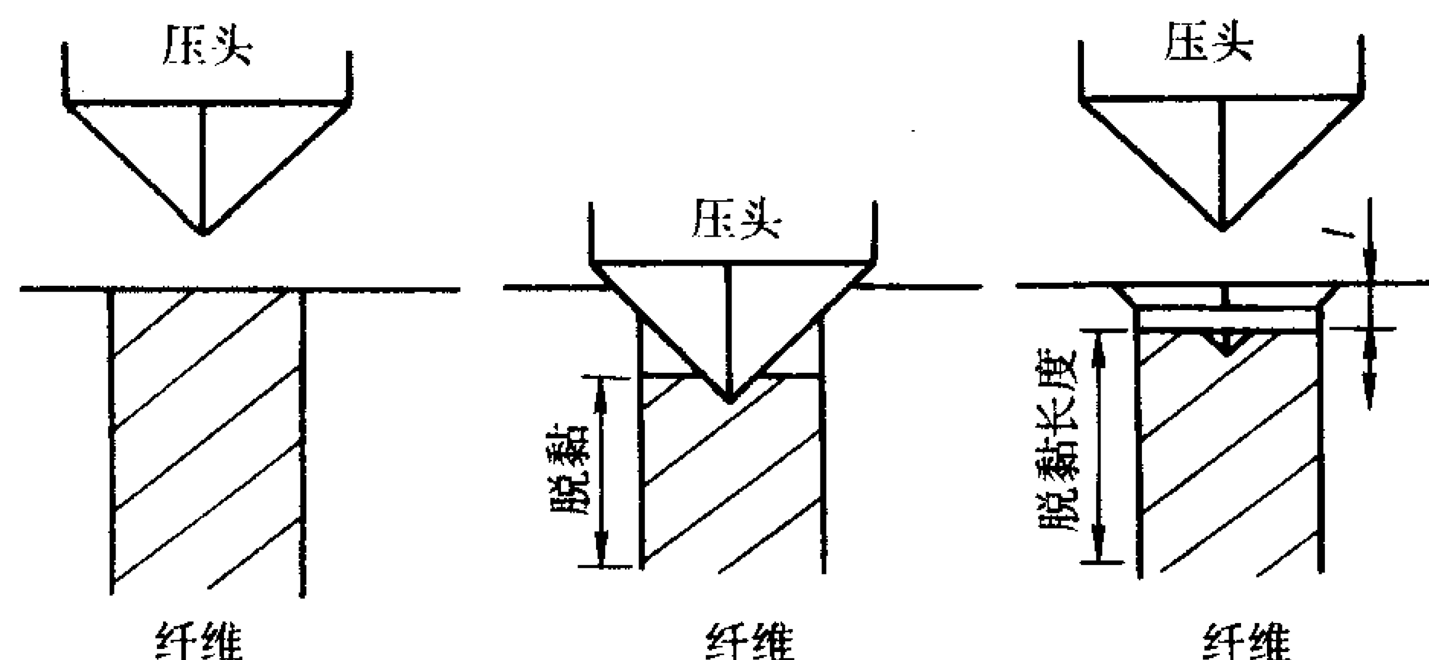


图 2.7-48　纤维压入试验评价界面性能图

由于纤维在压入过程中，脱黏能的大小将直接影响纤维压入时所需的力，在考虑到脱黏能时：

$$l = \frac{p^2}{4\pi^2 \tau r^3 E_f} - \frac{2\Gamma}{\tau} \qquad (2.7\text{-}9)$$

式中，2Γ 为单位面积界面的断裂能。

(2) 纤维拔出（顶出）法

纤维拔出法最早是从纤维增强聚合物基复合材料发展起来的，用于纤维增强脆性基体复合材料界面性能的一种表征方法。纤维拔出法是通过将纤维单丝复合在基体材料中，然后沿着纤维轴向施加载荷 P，将纤维从基体中拔出，这种方法也可测定界面的剪切力和纤维与基体的摩擦力。

用剪滞理论分析纤维拔出试验中，脱黏应力与界面剪切力的关系：

$$P = \frac{\pi d_f \tau_d}{\alpha} \tanh(\alpha L) \qquad (2.7\text{-}10)$$

式中，P 为界面脱黏施加的应力；τ_d 为界面剪切力；d_f、L 分别为纤维的直径和嵌入基体中纤维的长度；α 为剪滞系数，α 与纤维基体的相对弹性性质以及材料形状有关。Shetty 用剪滞理论分析摩擦滑动时得出了最大摩擦应力与体内纤维长度的关系：

$$P_{max} = \frac{\pi d_f^2 \sigma_0}{4k} \left[\exp\left(\frac{4\mu kl}{d_f}\right) - 1\right] \qquad (2.7\text{-}11)$$

式中，σ_0 为纤维残余应力；μ 为摩擦因数；k 为无量纲数，可表达为

$$k = \frac{E_m \nu_f}{E_f(1+\nu_m)} \qquad (2.7\text{-}12)$$

式中，E、ν 分别为弹性模量、泊松比；m 和 f 代表基体及纤维。

界面摩擦应力与残余应力和摩擦因数有关：

$$\tau_f = \mu\sigma_0 \qquad (2.7\text{-}13)$$

残余应力主要是由于纤维与基体的线胀系数失配以及试验过程中夹具对材料的作用力产生的。同时考虑到压入过程中纤维将膨胀，使纤维与基体的相互作用力增加，而在纤维拉伸过程中，纤维将向轴向收缩，降低纤维与基体的相互作用力。在考虑试验过程中纤维泊松比的变化，Takaku 和 Arridge 利用剪滞模型分析纤维开始拔出时所施加的应力与材料内部纤维长度时，得到如下关系式：

$$P_i = \frac{\pi d_f^2 \sigma_0}{4k}\left[1 - \exp\left(-\frac{4\mu kl}{d_f}\right)\right] \qquad (2.7\text{-}14)$$

一般情况下 $l < d$，上式可以简化为

$$P_{max} = P_i = \pi d_f l\tau_f \qquad (2.7\text{-}15)$$

纤维顶出或拔出过程被简化为直线关系。面摩擦阻力 τ_s 可以由圆柱模型对脱黏应力推导。假设纤维所受的应力正比于纤维与基体沿纤维轴向的位移；可以得出使纤维/基体出现脱黏的应力：

$$\tau_s = -\frac{\sigma_d}{2}\left[\frac{E_f(1+\nu_m)}{E_m}\ln\left(\frac{R}{r}\right)\right]^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{\tanh(\beta t)} \qquad (2.7\text{-}16)$$

$$\beta = \frac{1}{r}\left[\frac{E_m}{E_f(1+\nu_m)\ln\left(\frac{R}{r}\right)}\right] \qquad (2.7\text{-}17)$$

式中，R、r 分别为基体和纤维的半径；t 为材料的厚度。

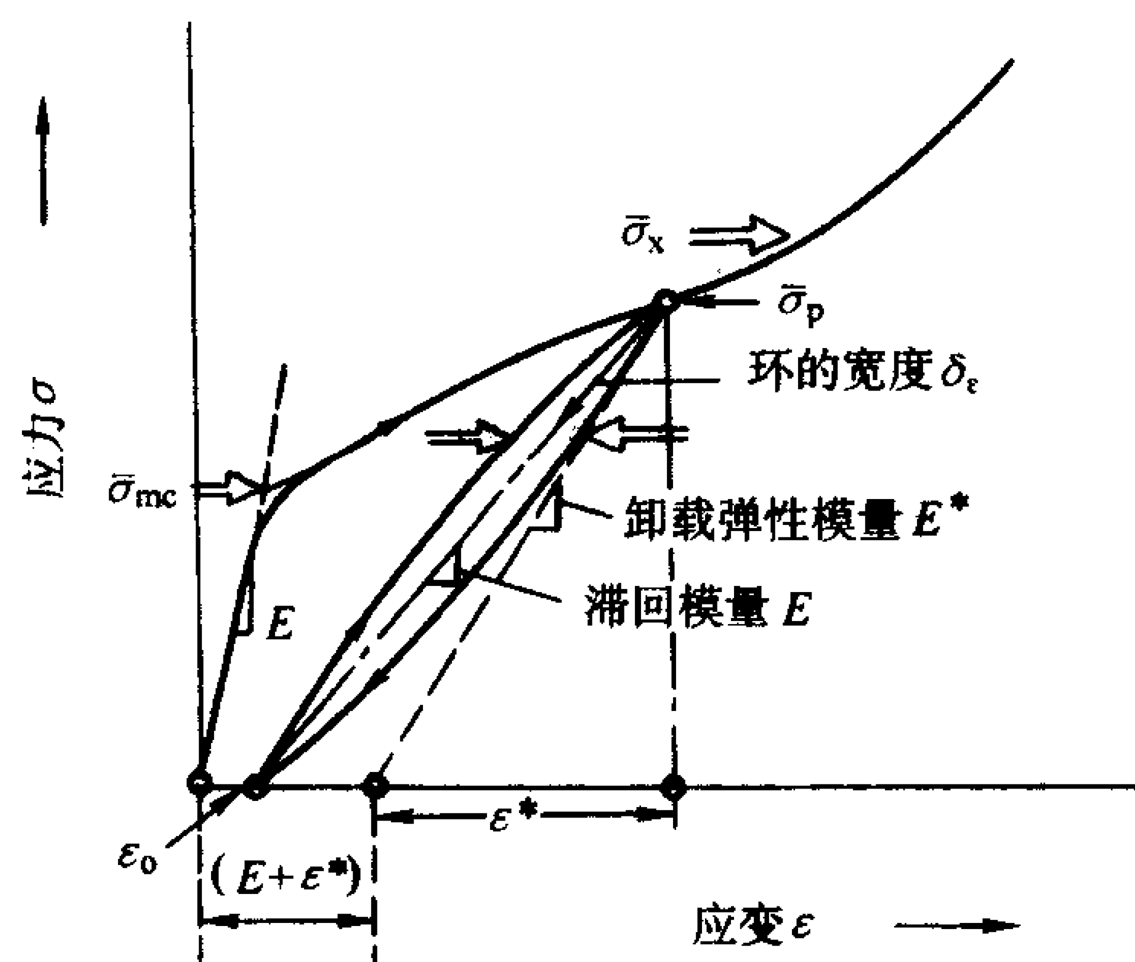
由应力－应变曲线（见图 2.7-49）可以预测纤维表面的平均滑动力：

$$\tau_{plateau} = \frac{\sigma_{plateau}\, r}{2t} \qquad (2.7\text{-}18)$$

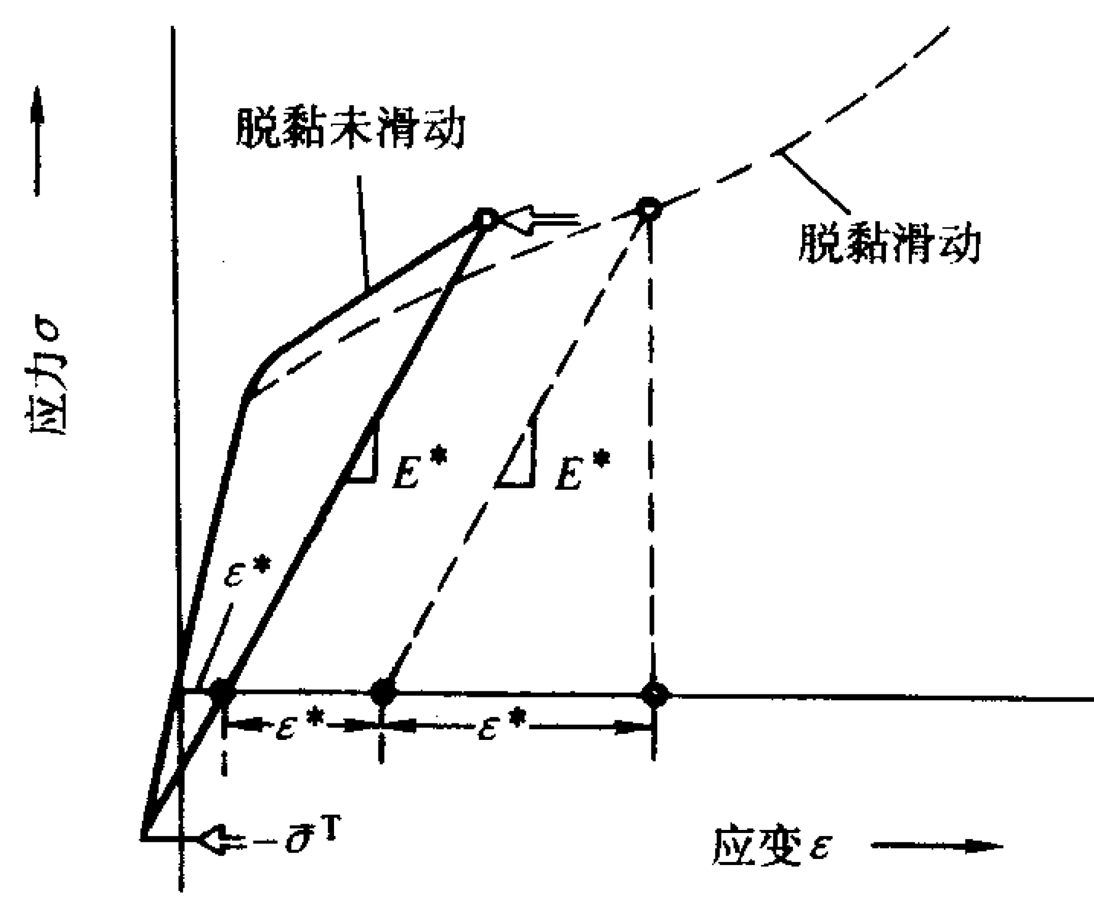
式中，$\sigma_{plateau}$ 为所施加的压应力；t 为基体内的纤维的长度；r 为纤维的长度。

(3) 拉伸加载－卸载滞回曲线法

界面性能的一些参数除了可以由纤维的压入/压出得到以外，也可以由循环加载－卸载滞回曲线获得，如图 2.7-49 所示。纤维增强陶瓷基复合材料的非线性行为主要是由于基体开裂和纤维拔出所决定的，因而探讨复合材料的非线性行



(a) 存在界面脱黏和相互滑动



(b) 不存在脱黏和相互滑动

图 2.7-49　加载－卸载循环滞回曲线

为是对材料评价的重要方面。一个重要的方法是利用循环加载－卸载滞回曲线来评价复合材料的性能，主要是在加载－

卸载过程中，基体出现开裂以后，材料的弹性模量降低、滞回环的出现以及永久塑性应变的产生，这一现象包含着材料性能的许多信息，特别是界面如脱黏能 Γ_i 和纤维滑动力 τ，以及热膨胀失配应力 $\overline{\sigma}$。由加载－卸载滞回曲线可以推导出界面的切应力：

$$\tau_s = \frac{b_2 N\ (1-\alpha_1 V_f)^2 r \sigma_p^2}{2E_m V_f^2}\frac{\sigma/\sigma_p}{\delta\Delta}\left[1-\sigma/\sigma_p\right] \quad (2.7\text{-}19)$$

$$b_2 = \frac{(1+\nu)\ E_m\ \left[E_f + (1-2\nu)\ E\right]}{E_f\ \left[(1+\nu)\ E_f + (1-\nu)\ E\right]}$$

$$a_1 = E_f/E \quad (2.7\text{-}20)$$

式中，$\delta\Delta$ 为滞回环的宽度；σ 为卸载－加载相对应的载荷；σ_p 为开始卸载时的应力；E 为材料的弹性模量；ν 为泊松比；N 为基体裂纹数目。利用循环载荷的最终塑性应变也能用来评价材料纤维与基体界面结合的相对大小。

5.2　力学性能评价

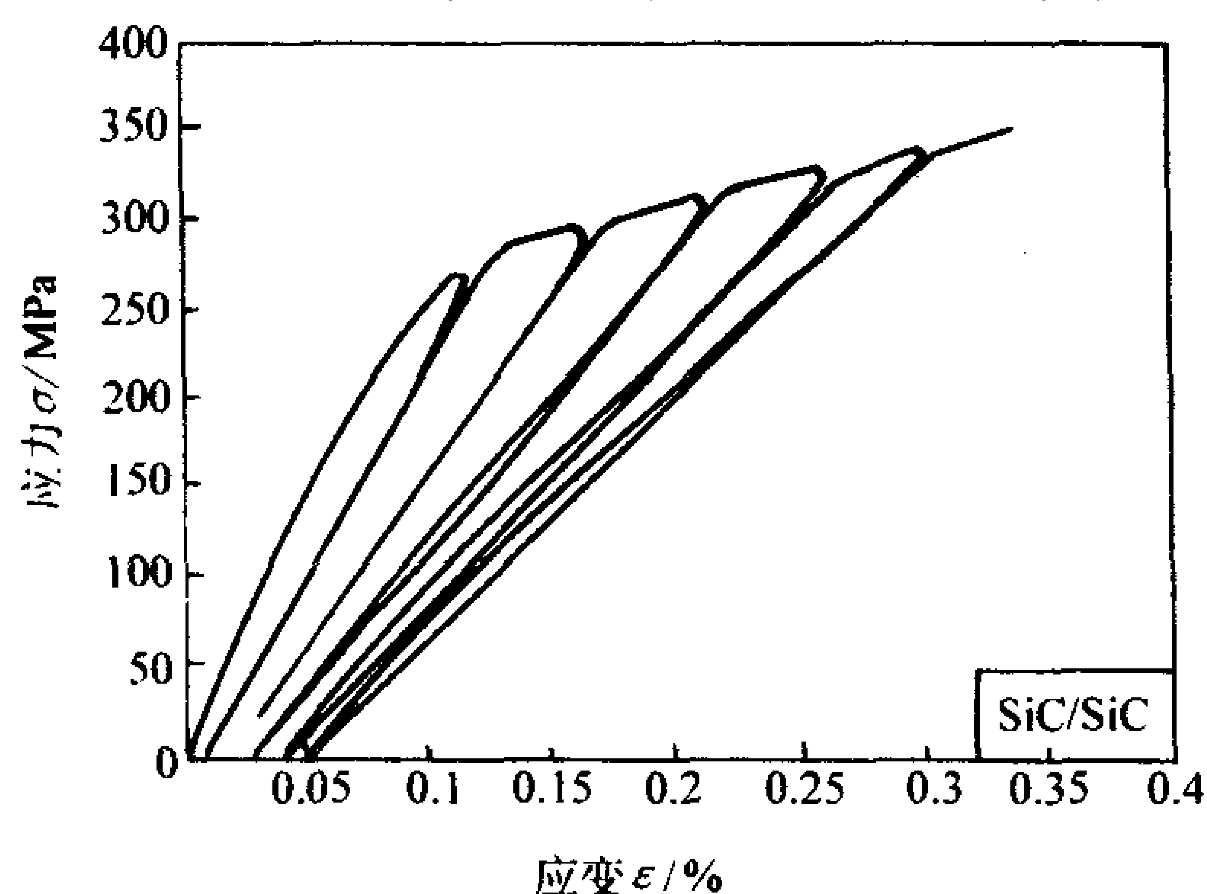
用加载－卸载循环滞回曲线不仅能够评价界面的脱黏和滑动性能，而且还能用来评价材料的其他力学性能，如弹性模量、基体开裂和应变等性能。

5.2.1　材料的应力与应变

加载－卸载的滞回曲线还能够用来比较材料的相对性能，如图2.7-50所示。从图中可知，SiC/CAS的滞后环的宽度比SiC/SiC要宽得多，材料的塑性变形大许多，可以判断SiC/CAS的断裂能要低一些；而对于SiC/SiC复合材料，SiC纤维的脱黏能要高，纤维与基体的作用要强一些，主要是由于纤维与基体的热膨胀失配而引起的残余应力所致。非线性阶段的应变是由界面层的脱黏、纤维滑动、基体和纤维应变失配而引起的应变以及弹性应变而引起的，如对于SiC/CAS复合材料（见图2.7-50b）：

$$\varepsilon = \varepsilon^{e} + \varepsilon^{e} + \varepsilon^{*} \quad (2.7\text{-}21)$$

弹性应变 $\varepsilon^{e} = \overline{\sigma}/E^{*}$；永久应变 ε_0 包含失配应变 ε^{*} 和纤维滑动应变 ε_0^{s}；$\varepsilon_0 = \varepsilon_0^{s} + \varepsilon^{*}$。而失配应变为 $\varepsilon^{*} = \left[\frac{1}{E^{*}} - \frac{1}{E}\right]\sigma^{-T}$，$\sigma^{-T}$ 为脱黏应力。



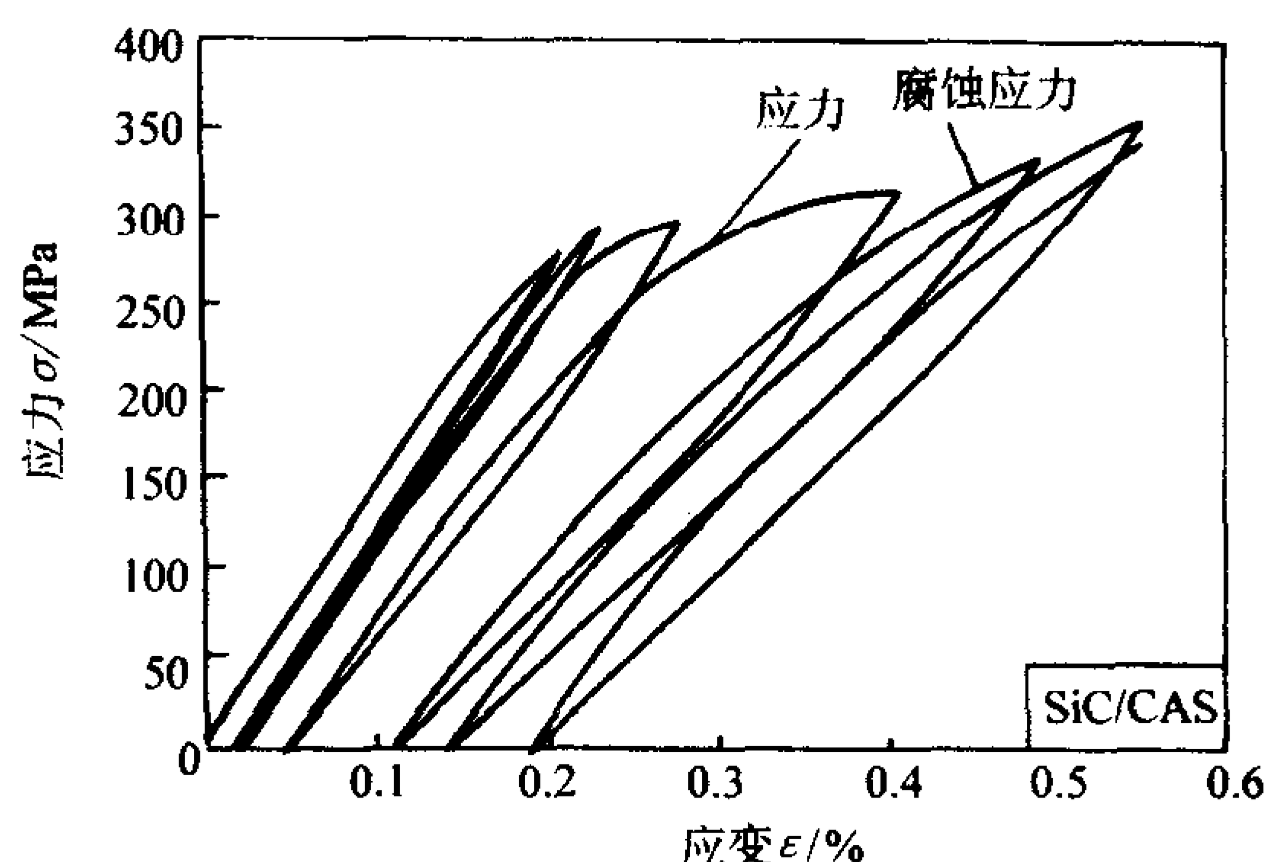


图2.7-50　SiC/SiC和SiC/CAS加载－卸载滞回曲线

5.2.2　复合材料的裂纹密度

纤维增强陶瓷基复合材料的裂纹密度可以用加载－卸载滞回曲线来测量，如SiC/CAS复合材料（见图2.7-50），基体开裂应力 $\sigma_{mc} \approx 285$ MPa，基体裂纹饱和应力 $\sigma_s \approx 335$ MPa，裂纹距离 $\overline{d}_s = 125\ \mu m$。当裂纹距离 $\overline{d} < \overline{d}_s$ 时：

$$\overline{d} = \overline{d}_s \frac{\dfrac{\sigma_s}{\sigma_{mc}} - 1}{\dfrac{\sigma}{\sigma_{mc}} - 1} \quad (2.7\text{-}22)$$

5.2.3　弹性模量

纤维增强陶瓷基复合材料的弹性模量 $E_C = (1-V_f)E_m + V_f E_f$，由于非线性阶段的弹性模量反映材料内部的裂纹密度，当 $\overline{d} < \overline{d}_s$ 时，

$$\frac{E}{E^{*}} - 1 = \frac{\mathscr{B}R}{\overline{d}} \quad (2.7\text{-}23)$$

当 $\sigma_{mc} < \sigma < \sigma_s$ 时，弹性模量为

$$\frac{E}{E^{*}} - 1 \approx \left(\frac{E}{E_s^{*}} - 1\right)\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_{mc}} - 1\right)\left(\frac{\sigma_p}{\sigma_{mc}} - 1\right) \quad (2.7\text{-}24)$$

式中，E_s^{*} 为基体裂纹饱和时的弹性模量；$\mathscr{B}$ 为非线性变化阶段参数。

由于对纤维增强陶瓷基复合材料性能的影响因素比较复杂，以上只是从界面性能（微观尺度）和力学性能（宏观尺度）方面进行了初步分析。在实际应用中，针对具体材料还需根据复合材料中纤维编织（排列）方式、基体的结构形式和相对密度以及纤维/基体的相互作用等进行综合分析和评价。

6　纤维增强陶瓷基复合材料的应用领域

纤维增强陶瓷基复合材料具有高强度、高模量、低密度、耐高温、抗氧化等优点，同时由于纤维的加入阻止了陶瓷基体中的裂纹扩展，克服了单一陶瓷材料脆性大的缺点，表现出非脆性断裂特征，因此成为高技术领域的重要支撑材料，具有广阔的应用前景。目前欧、美、日等国均致力于航空航天、新能源及军工等领域热结构复合材料的研究与应用技术开发，并各自制定了中长期的研究与发展规划。

6.1　航空航天领域中的应用

随着航空航天技术的发展，特别是航天飞行器飞行速度和有效载荷/结构质量比的提高，高性能金属与合金材料面临着严峻的挑战。纤维增强陶瓷基复合材料由于本身所具有的优点，使其在航空航天领域备受关注，欧、美、日等发达国家一直致力于这方面的研究。法国以C/SiC和SiC/SiC复合材料制成的喷管和尾气调节系统已经应用于“幻影”2000战斗机的M53发动机上；德国桑格尔航天飞机防热体系中的高温结构件选用的是SiC/SiC薄壳热结构材料；日本试验空间飞机HOPE－X的第二代热结构材料选用以PIP工艺生产的碳纤维增强SiC作为前部外板、上部及下部面板等。同时复合材料还可以应用于导弹的鼻锥、整流罩、机翼和盖板等。纤维增强陶瓷基复合材料用于航空航天领域的热结构材料可重复使用，因此将大大降低使用和维护成本。图2.7-51所示为C/SiC复合材料制备的抗冲蚀表面隔热瓦。图2.7-52所示为C/SiC复合材料制备的航天飞机机翼前缘整流罩。SNECMA M－88推力燃烧室喷管调节片（图2.7-53）及空间发动机的喷管如图2.7-54所示。

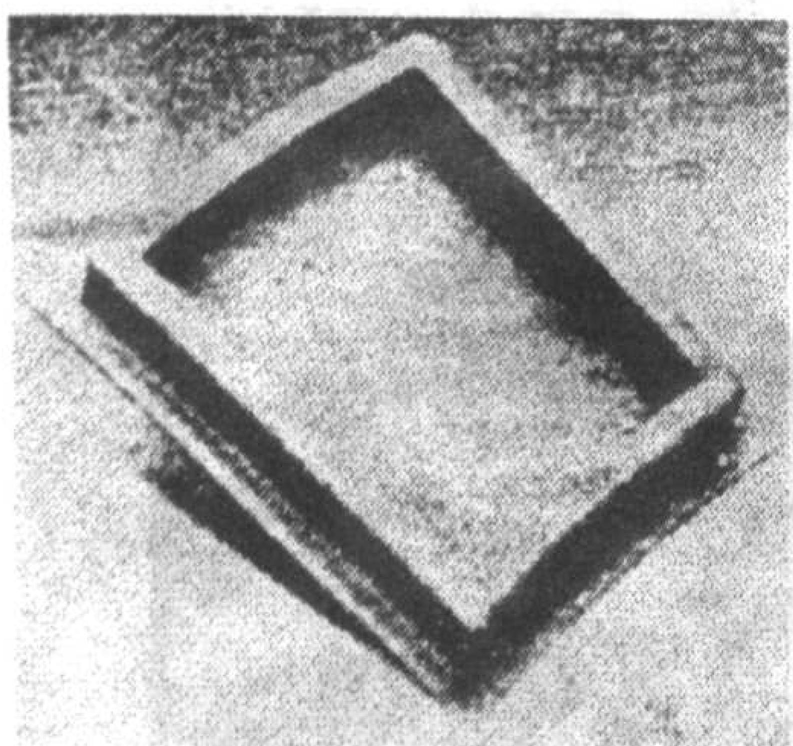


图 2.7-51　C/SiC 复合材料制备的隔热瓦

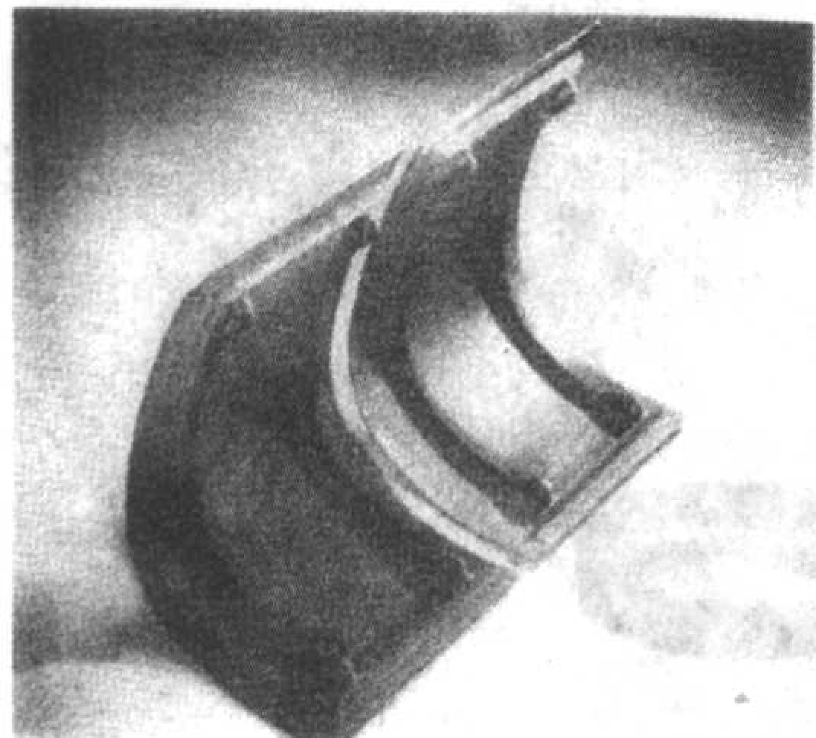


图 2.7-52　C/SiC 复合材料制备的航天飞机机翼前缘整流罩



图 2.7-53　M-88 推力室喷管调节片

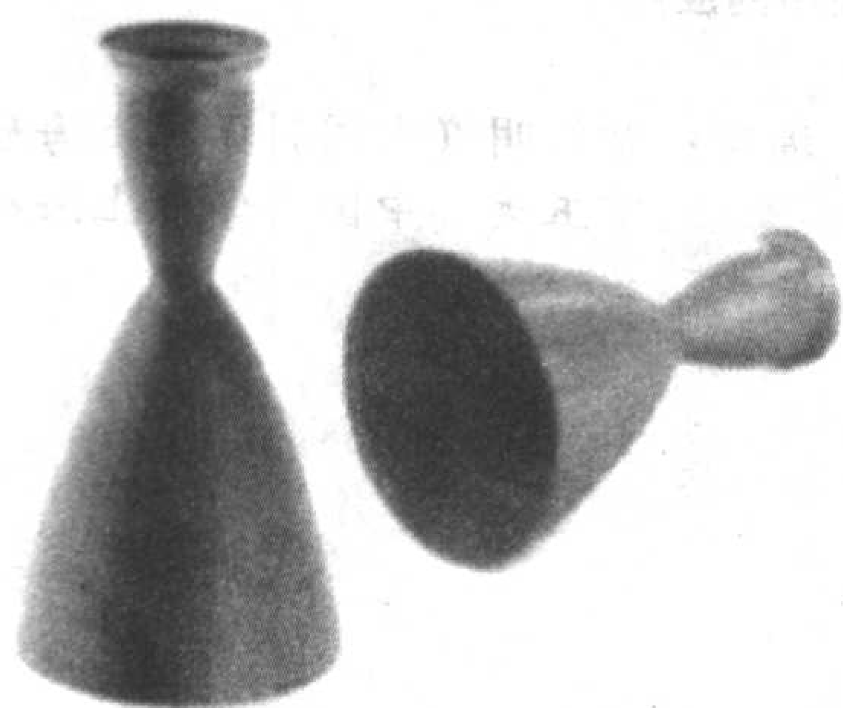


图 2.7-54　陶瓷基复合材料制备的空间发动机喷管

6.2　高温燃气轮机中的应用

高温燃气轮机要求有高的热转换效率、高的燃气室气体温度、低的热损失。目前用于燃气轮机的材料主要是金属或合金，但这些材料的使用通常要求燃气室温度不能高于1 200℃，因为金属和合金的应用温度不能高于自身熔点的80%，一旦高于该温度，其力学性能将受到破坏，同时金属和合金的抗腐蚀性能差。为了提高热效率，高温燃气轮机要求更高的工作温度。纤维增强陶瓷基复合材料是满足这一使用要求的重要候选材料之一。研究表明，复合材料能够在高达1 500℃的温度下工作数百小时，并且表现出优越的抗腐蚀性能和高温力学性能，使其成为高温燃气机部件的首选材料。图 2.7-55 所示为陶瓷基复合材料在航空发动机的潜在应用示例。NASA 研制的单体蜗轮泵的蜗轮整体叶盘选用连续碳纤维增强碳化硅基复合材料，在 1 370℃高温时保持高强度，比高温合金耐热温度提高 440℃，减震能力提高 10 倍，可取消机械减震器。图 2.7-56 所示为三维编织 C/SiC 复合材料制备的完整的涡轮机转子。日本和美国对 SiC/SiC 复合材料应用于高温燃气轮机的燃烧室内衬进行了一系列的研究，发现在1 000℃～1 250℃和高压水蒸气环境下，SiC/SiC 复合材料甚至可以工作几千小时而不产生破坏。高温燃气轮机的燃烧室内衬如图 2.7-57 所示。图 2.7-58 所示为陶瓷基复合材料在高温燃气轮机中的应用。

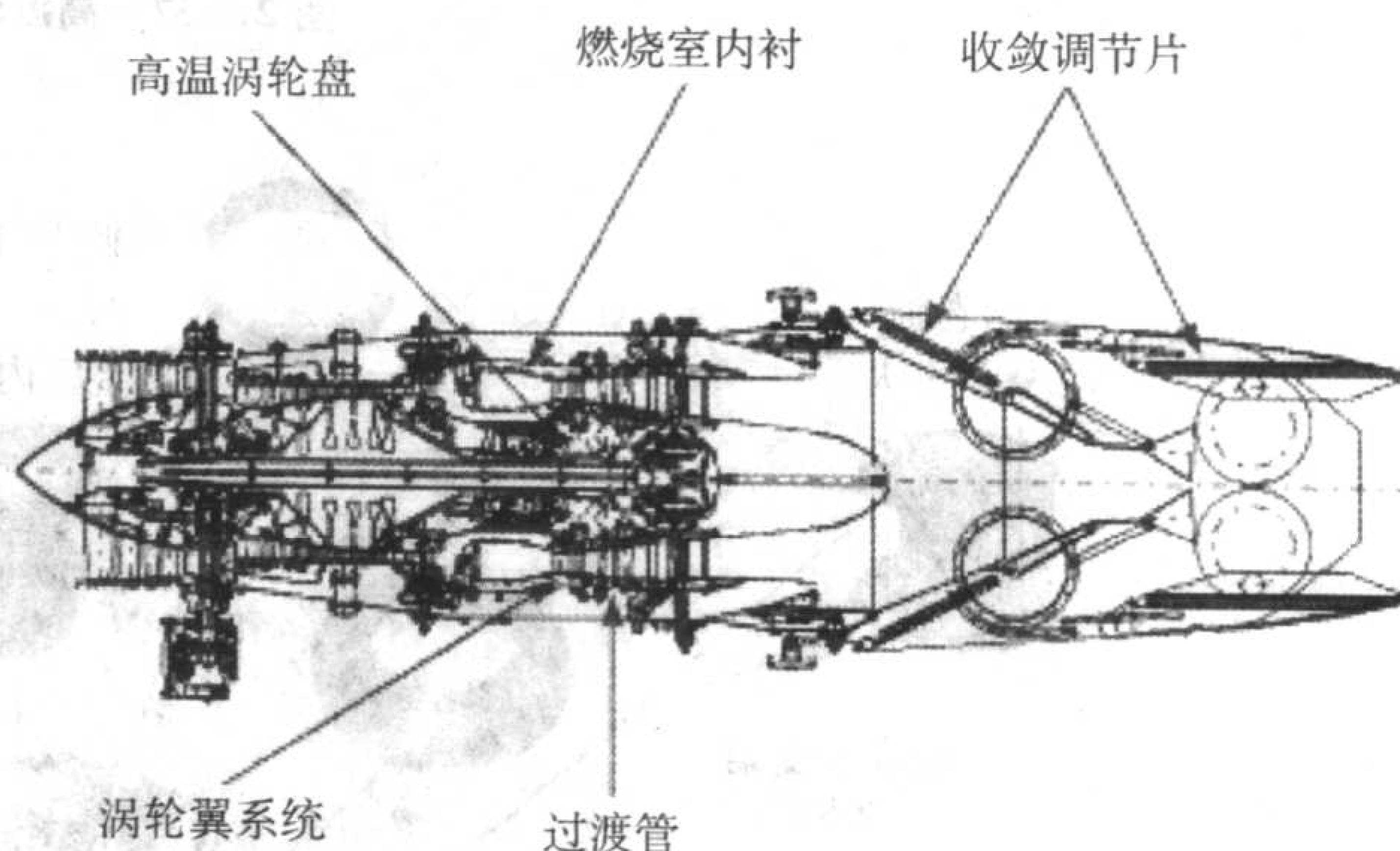


图 2.7-55　陶瓷基复合材料在航空发动机中的潜在应用

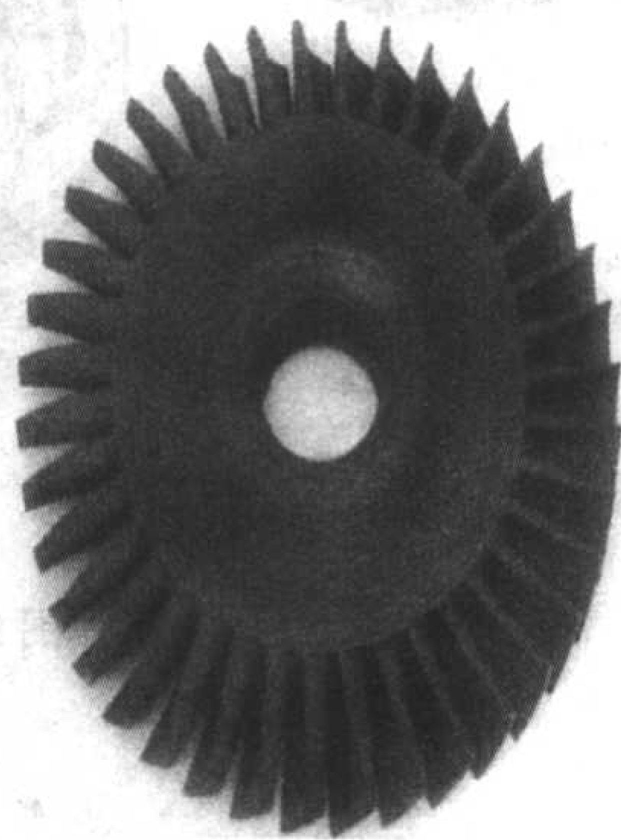
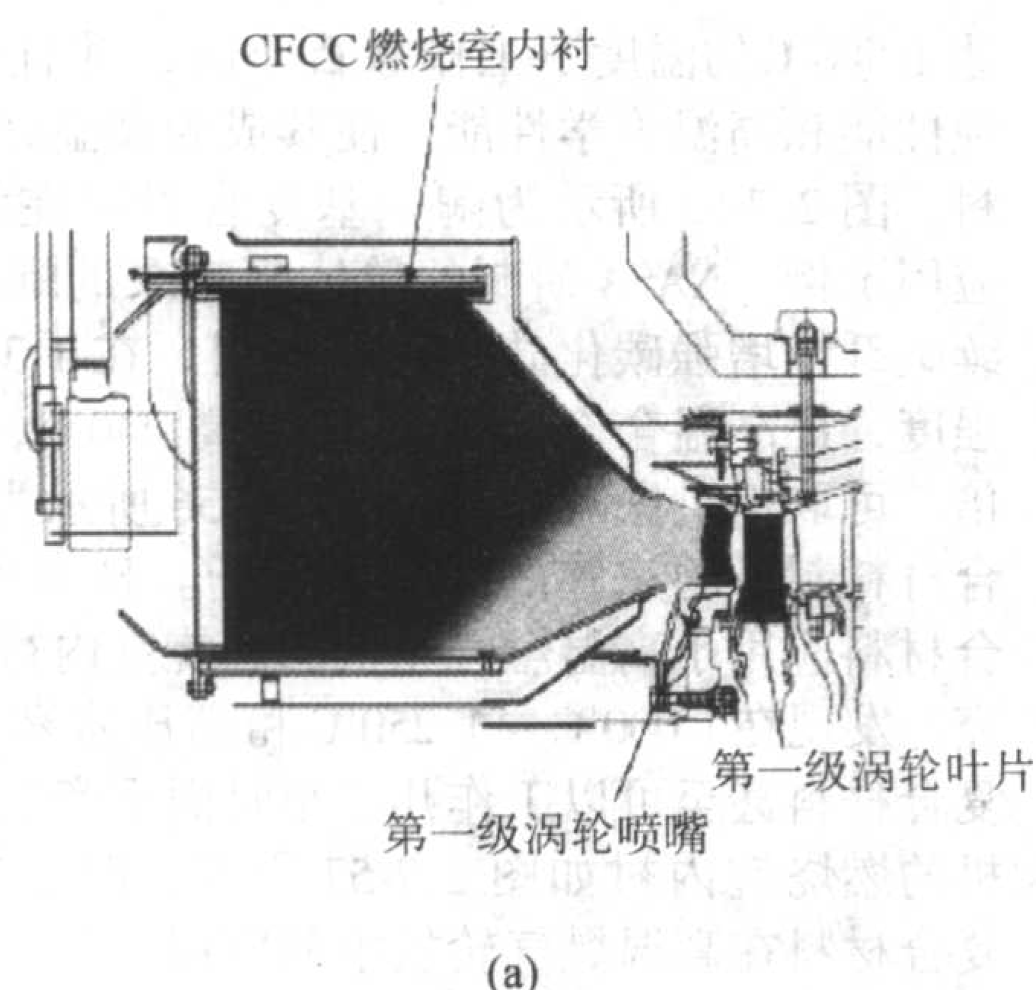


图 2.7-56　三维编织 C/SiC 复合材料制备的完整的涡轮机转子

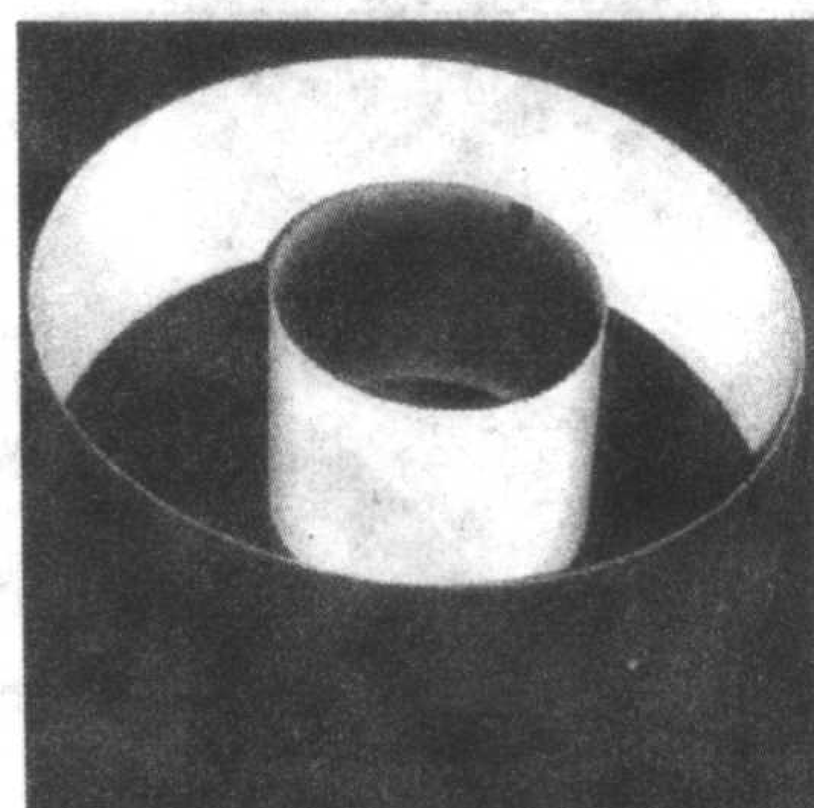
6.3　核聚变材料中的应用

能源问题关系到社会的可持续发展，备受各国关注。自然界所蕴藏的石油、天然气和煤十分有限，而人类对能源的消耗则呈指数增长，能源将成为制约社会发展的关键问题。核聚变能源是解决人类能源短缺问题的最重要的途径，它不仅本身具有巨大的产业化前景，在研究受控核聚变过程中所发展或衍生出来的许多相关技术也具有非常重要的产业价值，因此，该技术的开发将在相关的高技术领域内创造巨大的经济效益和社会效益。

核聚变过程中，对材料的要求非常苛刻，尤其是与等离子体直接接触的第一壁材料。应用于核聚变技术中的结构材料应具有良好的热学性能、高温力学性能、耐中子辐照性能。纤维增强陶瓷基复合材料（尤其是 SiC/SiC 复合材料）以其优良的高温性能、非脆性断裂特性以及在核聚变过程中的耐中子辐照等性能，成为重要的候选材料。



(a)



(b)

图 2.7-57 高温燃气轮机的燃烧室内衬

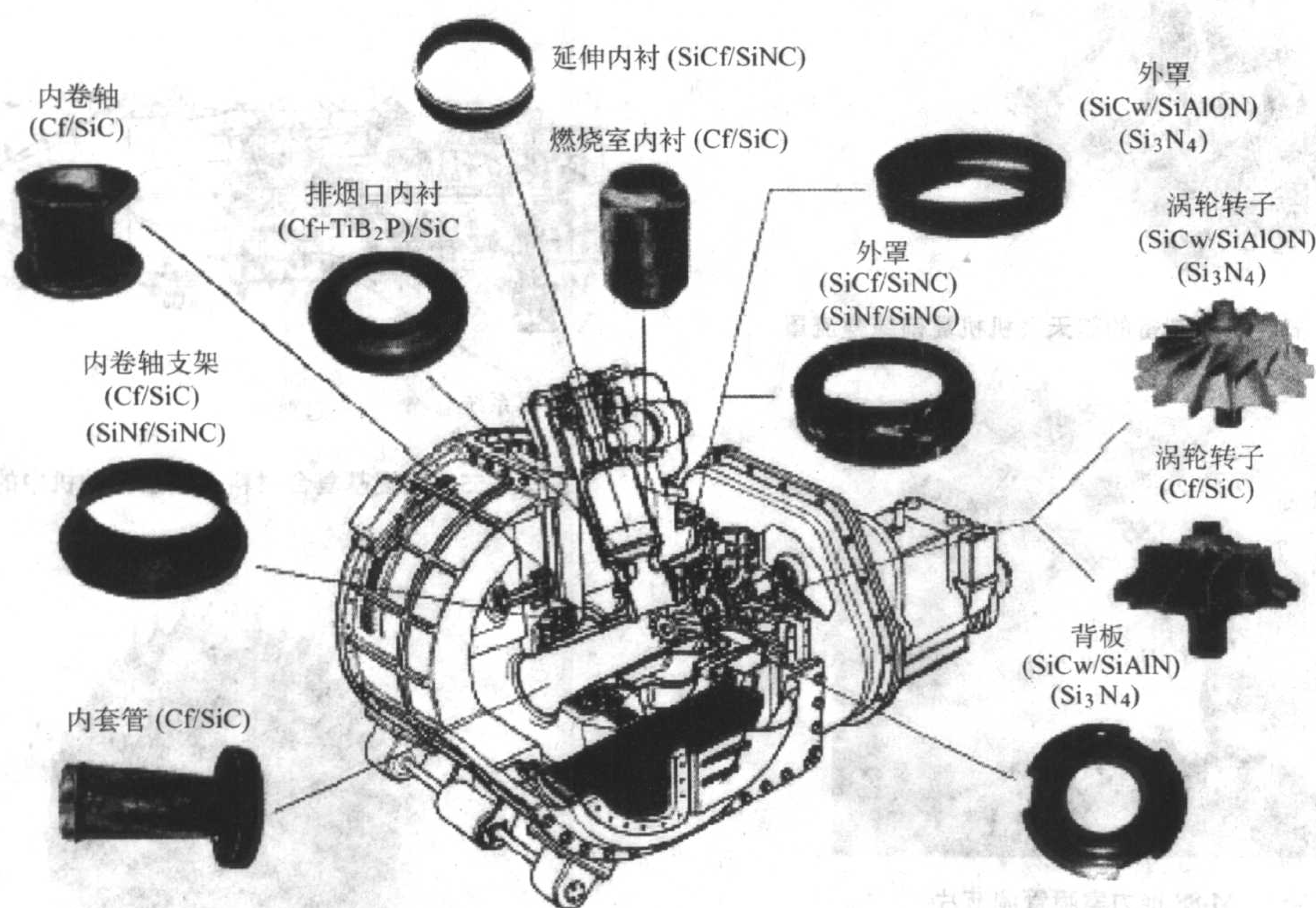


图 2.7-58 陶瓷基复合材料在高温燃气轮机中的应用

编写：童绍明（中国科学院上海硅酸盐研究所）
丁玉生（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第 8 章　晶须增强陶瓷基复合材料与层状陶瓷复合材料

1　晶须增强陶瓷基复合材料

晶须是在受控条件下培植生长的高纯纤细单晶，其晶体结构近乎完整，不含有晶界、位错、空洞等晶体结构缺陷，具有异乎寻常的力学性能及物理性能，可用作新型复合材料增强体，显著改善材料的力学性能。

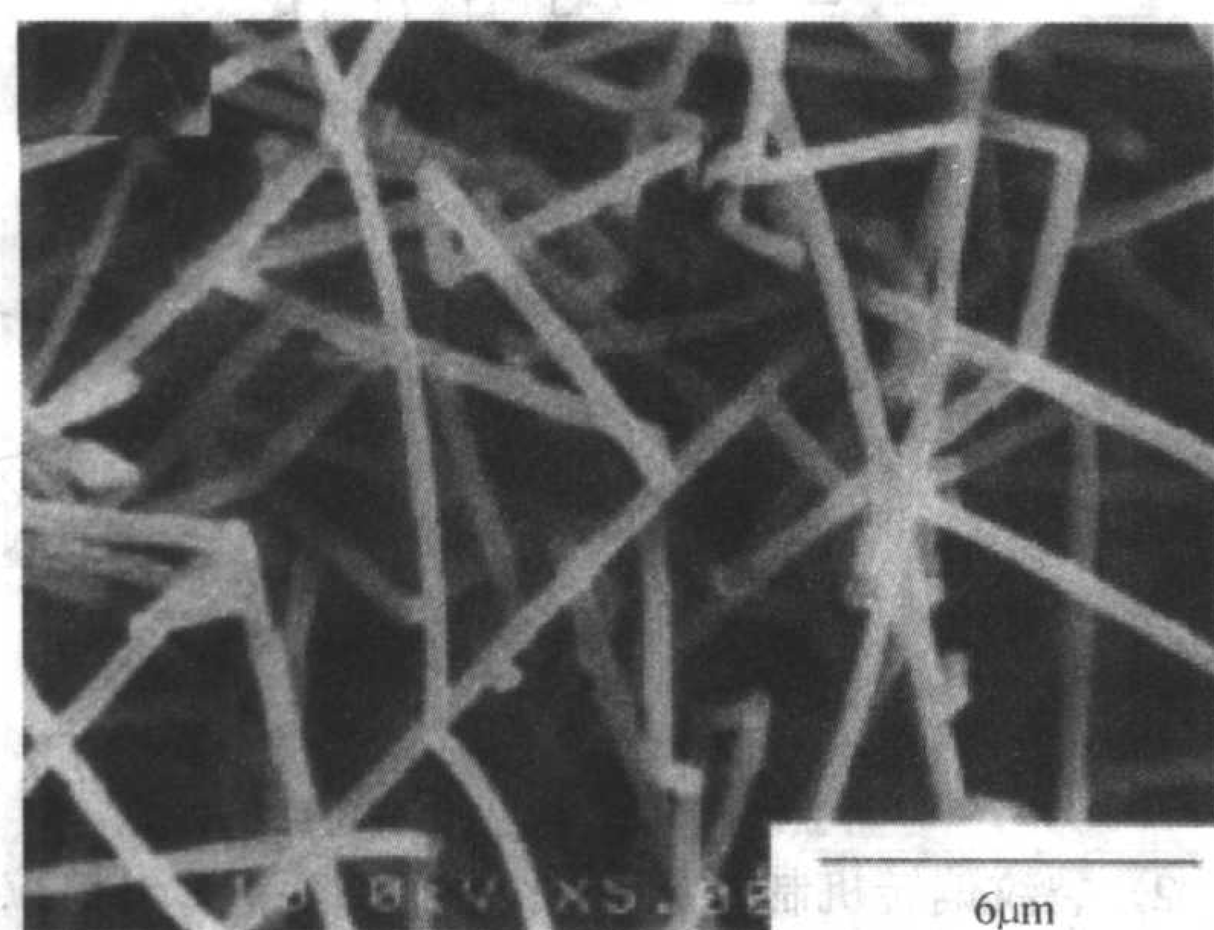
与连续纤维增韧相比，晶须尺寸与陶瓷粉料颗粒尺寸相近，可以采用类似粉体混料的方法将晶须混入陶瓷粉体中，以达到有效分散的目的，这样有利于制作各种形状复杂的结构件。所以，晶须增强复合材料已成为复合材料研究中的一个重要部分。晶须可作为金属基、陶瓷基及高分子基复合材料的补强增韧剂，在复合材料中晶须起着非常重要的作用。到目前为止，晶须增强复合材料的研究已取得了很大的进展。晶须用于增强陶瓷和玻璃可提高复合材料的强度、韧度、弹性模量和硬度等。

但采用晶须增强复合材料也存在不少问题：晶须的成本较贵，且性能分散性大；由于晶须比表面积大，表面能高，易造成团聚或集聚，其分散均匀性差，分散晶须（包括晶须之间的分散和晶须在基体中的分散）所采用的工艺也比较复杂。

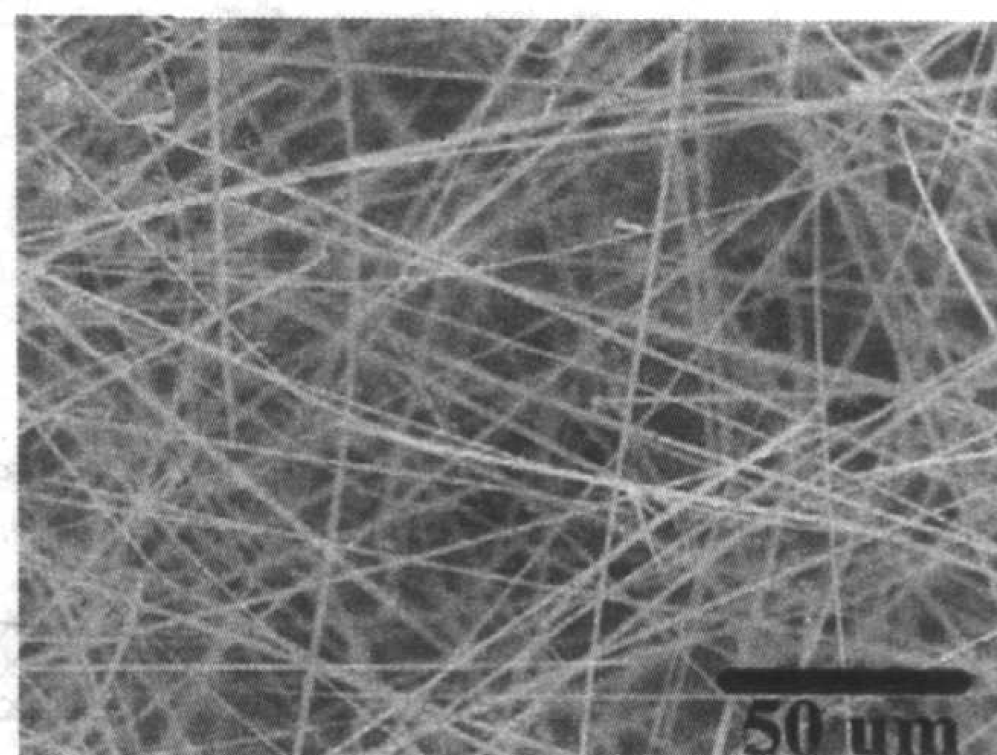
尤其值得关注的是，晶须是一种致癌性物质，直接与人体接触时危害极大，已被国际社会列为禁用物质。因此，建议不要直接使用晶须制备陶瓷基复合材料。鉴于晶须增强陶瓷基复合材料有着特殊的性能和潜在用途，其强化与增韧机理仍有借鉴作用，因此本节做简要叙述。

1.1　晶须增强体

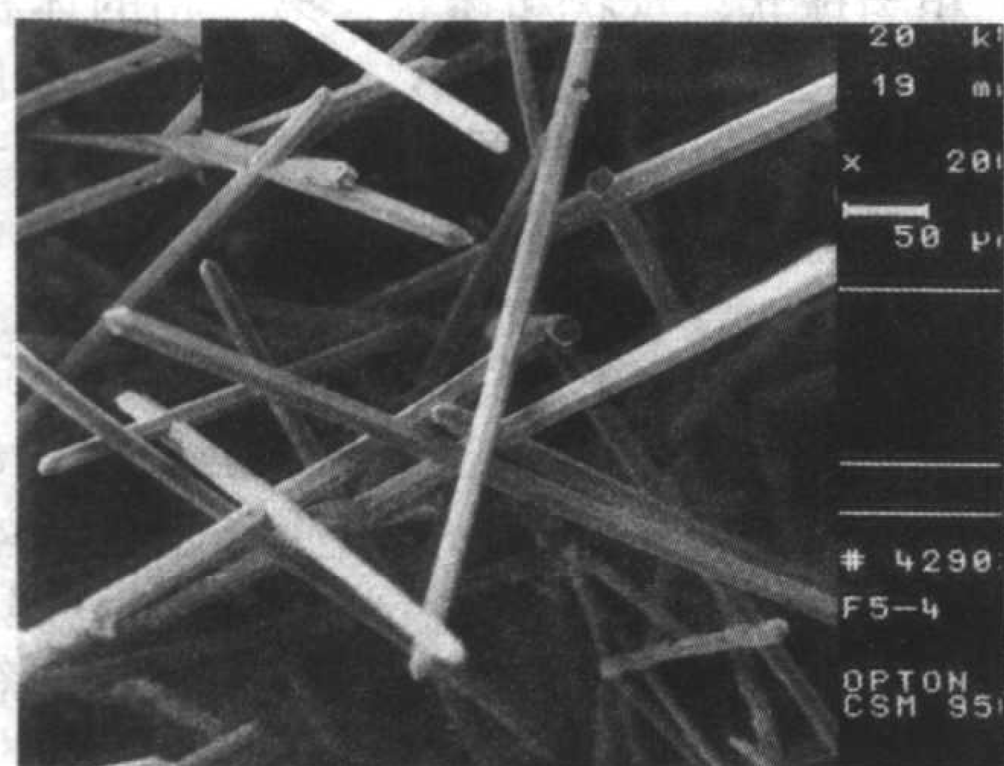
晶须直径非常小，长径比通常大于 20，图 2.8-1 所示为几种常见晶须的显微形貌。晶须中出现缺陷的概率非常小，强度接近于完整晶体的理论值。它不仅具有高强度、高模量，而且还具有优良的耐高温、耐腐蚀、电绝缘性、质轻、高硬度等特性。几种晶须增强体的物理性能见表 2.8-1。



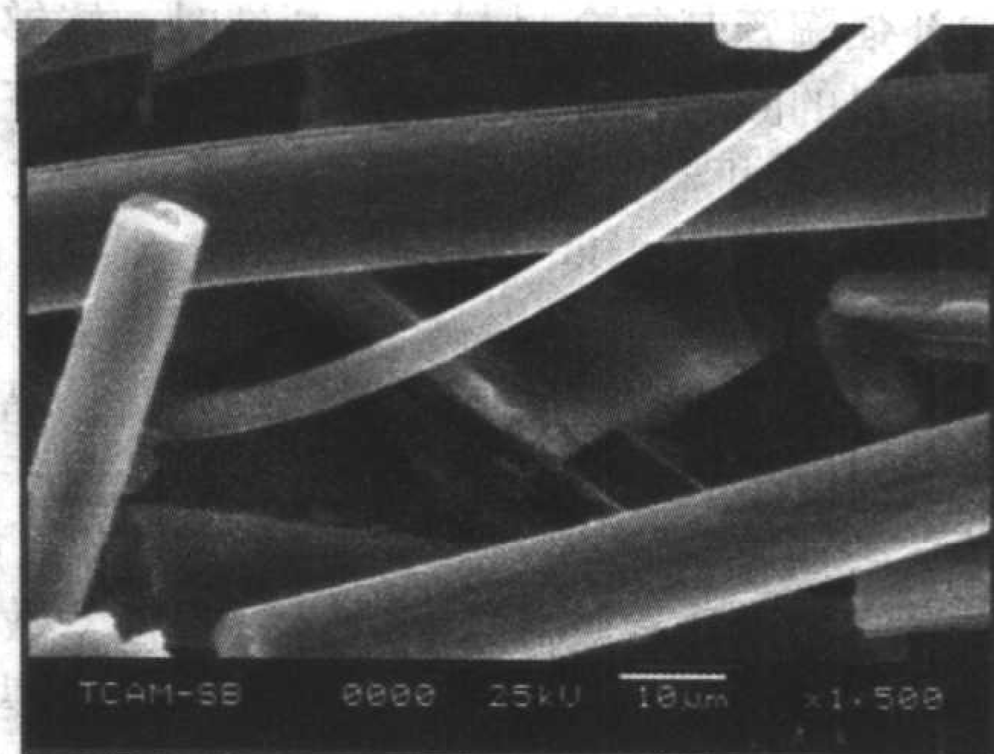
(a) SiC 晶须



(b) Si_3N_4 晶须



(c) AlN 晶须



(d) C 晶须

图 2.8-1　几种常见晶须的显微形貌

表 2.8-1　几种晶须增强体的物性参数

材料	牌号	相	生产商	直径 /μm	密度 /g·cm^{-3}	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	弹性模量 /GPa	抗拉强度 /GPa	长度 /mm
SiC	Silarsc-9	α	ACMC	0.6	3.2	4.7	689	6.89	10 ~ 80

续表 2.8-1

材料	牌号	相	生产商	直径 /μm	密度 /g·cm^{-3}	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	弹性模量 /GPa	抗拉强度 /GPa	长度 /mm
SiC	SCW	95%β－5%α	Tateho Chemical	0.05～0.2	3.21	4.4～4.7	483	20.68	10～40
SiC	Tokama	β	Tokai Carbon	0.1～0.5	3.19	—	400～700	3～14	50～200
SiC	VLS	β	Los Alamos	5～6	—	—	578	8.40	约 5 000
SiC	Versite	—	Versar	1～5	—	—	约 560	～11	至 3 000
Si_3N_4	SNW	>97%α	Tateho Chemical	0.2～0.5	—	—	—	—	50～300
Si_3N_4	Versite	—	Versar	—	—	—	约 245	约 5.6	—
C	—	—	NiK kiso	<10	—	—	—	—	至 2 000
SiO_2	XPVI	非晶	J. M. Huber Corp.	至 0.02	2.25	—	—	—	10～20（长径比）

一般晶须的伸长率与玻璃纤维相当（3%～4%），而拉伸模量与硼纤维相当（420～690 GPa），兼具这两种纤维的优良性能，如图 2.8-2 所示。晶须强度与直径有着密切的关系，当晶须直径小于 10 μm 时，其强度随直径的减小而急剧增加。一般认为，随着晶须直径的增大，晶须存在晶格缺陷的概率相应增加，从而使其强度降低。所以，在晶须制备过程中，采用适当的工艺，控制晶须以单晶形式生长，是制取高强度、高有序性、完整晶须的关键。

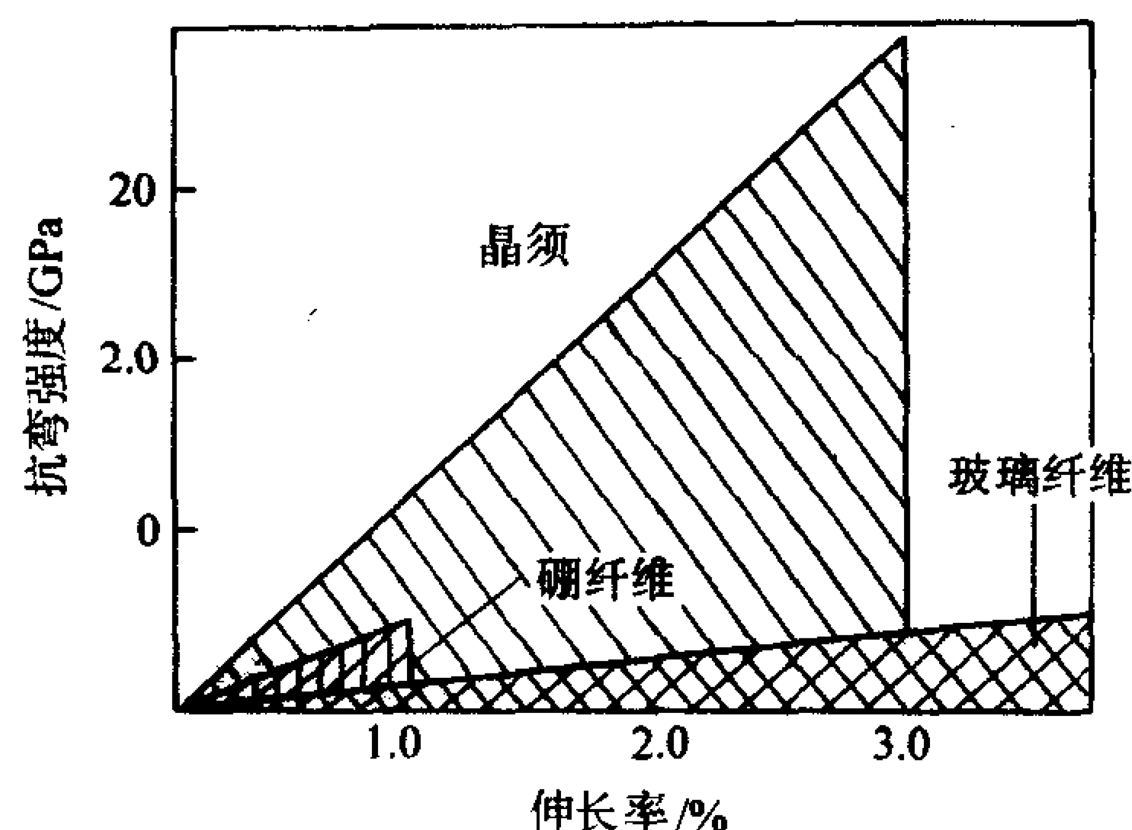


图 2.8-2　晶须与纤维强度、延伸率的比较

1.2　晶须增强陶瓷基复合材料的增强机制

晶须补强陶瓷基复合材料发生断裂时，能够阻止裂纹扩展，提高材料的断裂韧度，其机制主要有以下三种。

1）晶须桥接机制　晶须桥接增韧要求裂纹尾部区域的晶须保持完好，如图 2.8-3 和图 2.8-4 所示。为保持结构完整性，晶须/基体界面必须有适当的强度，以便将载荷传递给晶须。同时为了承受裂纹尖端尾部的载荷，晶须本身必须有高的抗拉强度。裂纹尖端尾流区的形成依赖于裂纹尖端如何扩展过晶须而不使晶须断裂。三种情形可以产生晶须桥接：当增强体的弹性常数远大于基体的弹性常数时，裂纹尖端的应力可以被改变，当裂纹接近增强体时，裂纹发生偏转（该机制不适用于 SiC 或 Si_3N_4 晶须增强 SiC、Si_3N_4 和 Al_2O_3，原因是增强体与基体的弹性常数相近）；裂纹接近或到达晶须/基体界面时，应力场使晶须/基体界面发生解离，裂纹绕过晶须（摩擦桥接，frictional bridging）；裂纹到达晶须/基体界面后在基体中继续伸长，晶须/基体界面保持完好（强颗粒桥接）。图 2.8-3 和图 2.8-4 所示为摩擦桥接和强颗粒桥接的示意图。

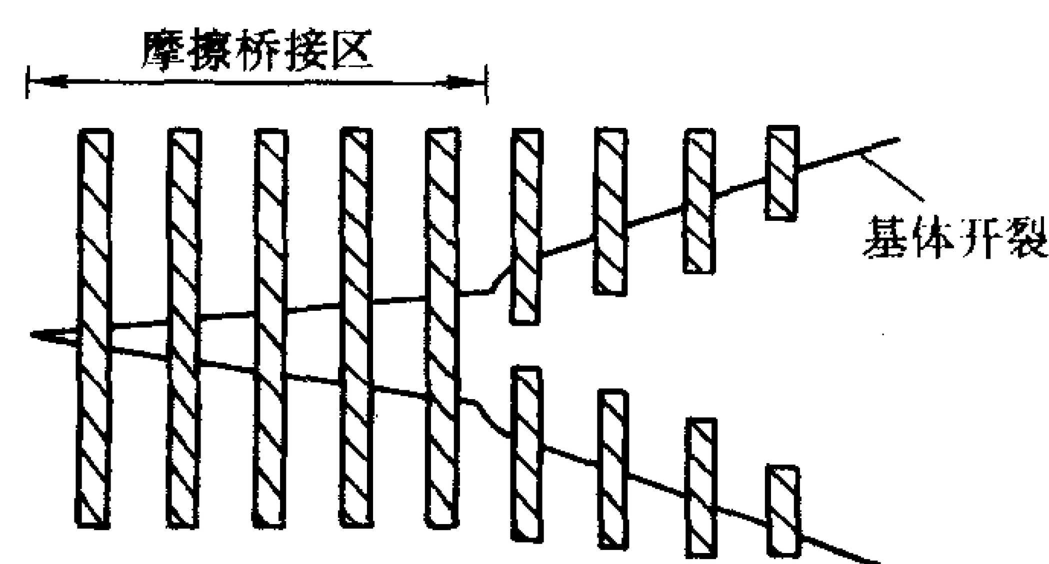


图 2.8-3　摩擦桥接晶须增韧机制

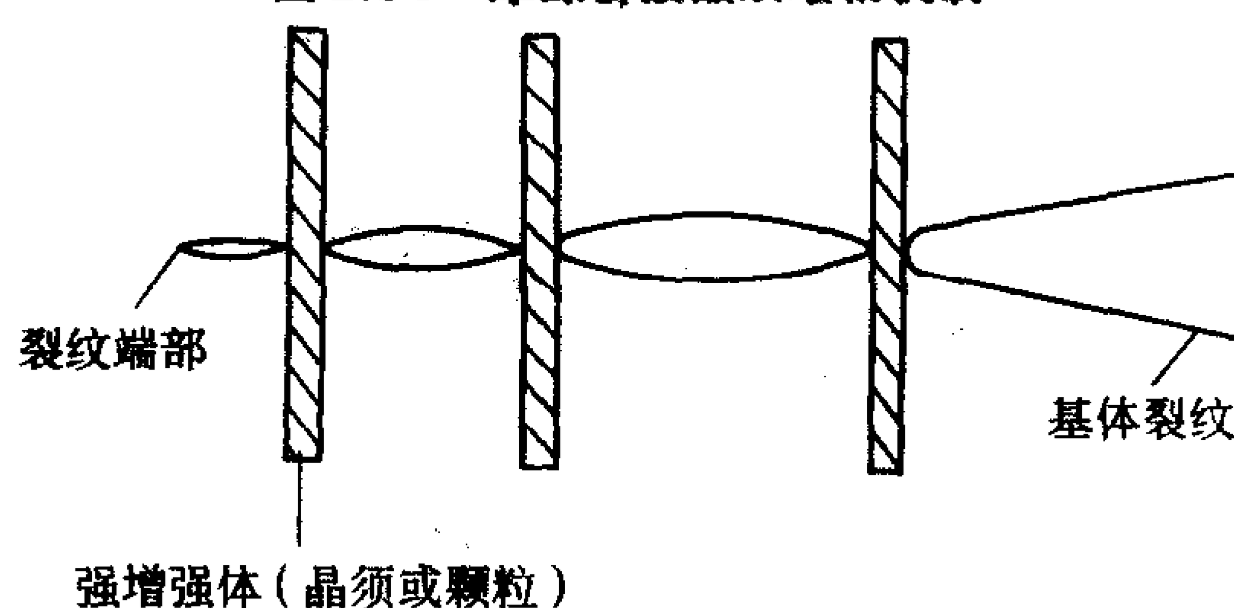


图 2.8-4　强颗粒桥接增韧机制

2）裂纹偏转机制　弱界面的存在或第二相颗粒残余应变所致的裂纹排斥或吸引是两种常见的裂纹偏转机制。Faber 等提出了基于断裂力学的三维定量模型预测了非平面裂纹偏转所致的断裂韧度增加值。该模型最初研究的复合材料第二相为球状、盘状和棒状，第二相的体积比、颗粒形态、颗粒长径比等都是决定第二相增韧的因素。其研究结果表明，长径比较大的棒状颗粒的增韧效果远好于盘状和球状颗粒。对于晶须而言，其长径比一般较大，具有较好的增韧效果。

3）晶须拔出机制　当基体断裂传递给晶须的应力小于晶须的断裂强度（σ_{wf}），产生的界面剪切力（τ_i）大于晶须与基体的界面抗剪强度时，会发生晶须从基体中拔出的现象。Cox 和 Rosen 研究了复合材料中应力传递的影响因素。图 2.8-5 给出了晶须拔出过程的受力示意图。忽略晶须增强体的末端效应，并且假定沿晶须/基体界面的界面剪切力（τ_i）是常数，则传递给晶须的最大应力为

$$\sigma_f = \frac{\tau_i l}{r} \tag{2.8-1}$$

式中，l 为晶须长度；r 为晶须直径。可以看出，晶须承受的应力正比于晶须长度 l。当 σ_f 达到最大值（σ_{wf}）时，存在一个临界长度 l_c：

$$l_c = \frac{\sigma_{wf} r}{\tau_i} \tag{2.8-2}$$

当晶须 l 长度小于 l_c，且界面抗剪强度（τ_i）较小时，晶须所受应力不会大于其断裂强度（σ_{wf}），断裂面分开时晶须会从基体中拔出。Cottrell 导出了晶须拔出的断裂功（γ）最大值（$\gamma_{P,O,max}$），在 $l=l_c$，恰好在 $l_c/2$ 时得到断裂面：

$$\gamma_{P,O,max} = \frac{V_f \tau_i l_c^2}{12r} \qquad (2.8\text{-}3)$$

对于晶须长度 l 大于 l_c 的情形，如果断裂面在不到 $l_c/2$ 的位置，仍然会有 l_c/l 的晶须拔出。断裂功可用下式表示：

$$\gamma_{P,O} = \left(\frac{l_c}{l}\right)\frac{V_f \tau_i l_c^2}{12r} \qquad (2.8\text{-}4)$$

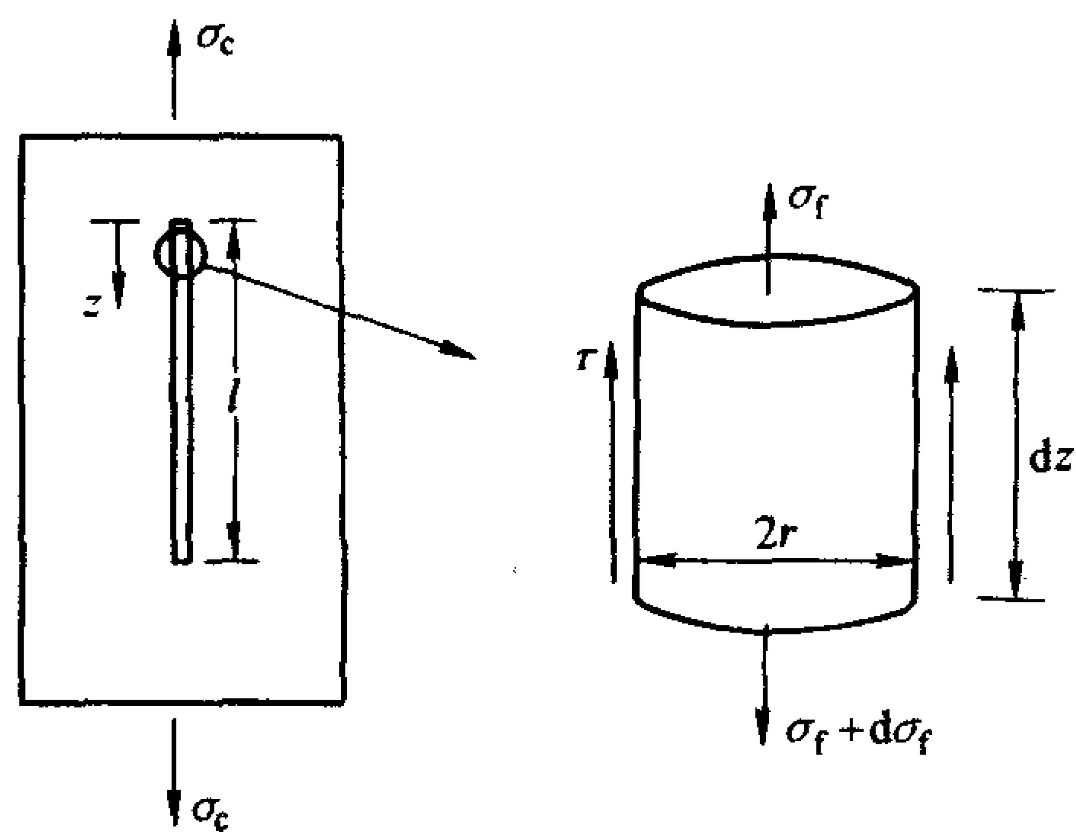


图 2.8-5　晶须拔出过程受力示意图

晶须、基体材料的强度、弹性模量、线胀系数等参数以及它们之间的界面结合强度对材料增韧机理有着重要的影响。合理的界面结合状态，有利于同时发挥基体和晶须的作用，并获得优良的力学性能。在裂纹扩展通过晶须的过程中，一般会经历一个界面解离的过程，解离的发生与界面的性能、晶须与基体之间的热失配造成的基体残余应力，以及晶须的取向角度有着密切的关系。在界面作用较弱时，裂纹扩展到晶须表面，会发生与基体界面的解离，使得裂纹由原来的扩展方向变为沿界面方向扩展，从而产生裂纹偏转。同时，由于弱界面的解离，还有可能在界面处发生分叉等现象。而在界面作用较强，裂纹扩展到晶须时，界面处会发生一定程度的解离，形成裂纹的桥联，在裂纹进一步向前扩展的过程中，晶须因承受应力过大发生断裂，此时断裂的晶须并没有完全失去增韧的能力，随着裂纹张开，残留在裂纹面内的具有一定解离长度的晶须段与周围基体发生滑动摩擦，继续消耗能量。通过上述过程，产生裂纹偏转、桥联、分叉等现象，形成能量消耗机制，对复合材料起到强化增韧作用。

1.3　晶须增强陶瓷基复合材料的性能影响因素

在晶须增强陶瓷基复合材料中，晶须主要起强化作用。Baek 等指出其强度不仅与晶须体积分数有关，而且还与晶须平均长度及晶须取向的一致程度有关。提高晶须体积分数、采用高模量的晶须，均可以提高复合材料的强度。图 2.8-6给出了几种 SiC 晶须增强氧化铝复合材料的抗弯强度与晶须含量的关系。由图可见，在一定体积范围内，SiC 晶须含量的增加提高了复合材料的抗弯强度。从图 2.8-6 还可以看出，过高的晶须含量导致抗弯强度有所降低。这是由于晶须含量的增加会使晶须的分散变得困难，晶须集聚导致材料难以烧结，材料的密度降低。当晶须含量超过一定值时，材料强度受致密度影响更大，引起强度的降低。

图 2.8-7 所示为 SiC 晶须含量为 20%（体积分数）的 SiC_w/Al_2O_3 复合材料的强度与晶须平均长度的关系，其中 SiC 晶须在复合材料中有规律地二维排列。该图显示，长度较大的晶须对于复合材料有更好的增强效应，但是当晶须长度达到一定程度后，晶须长度的增加对于材料强度的提高效果不再明显，材料强度趋于稳定。

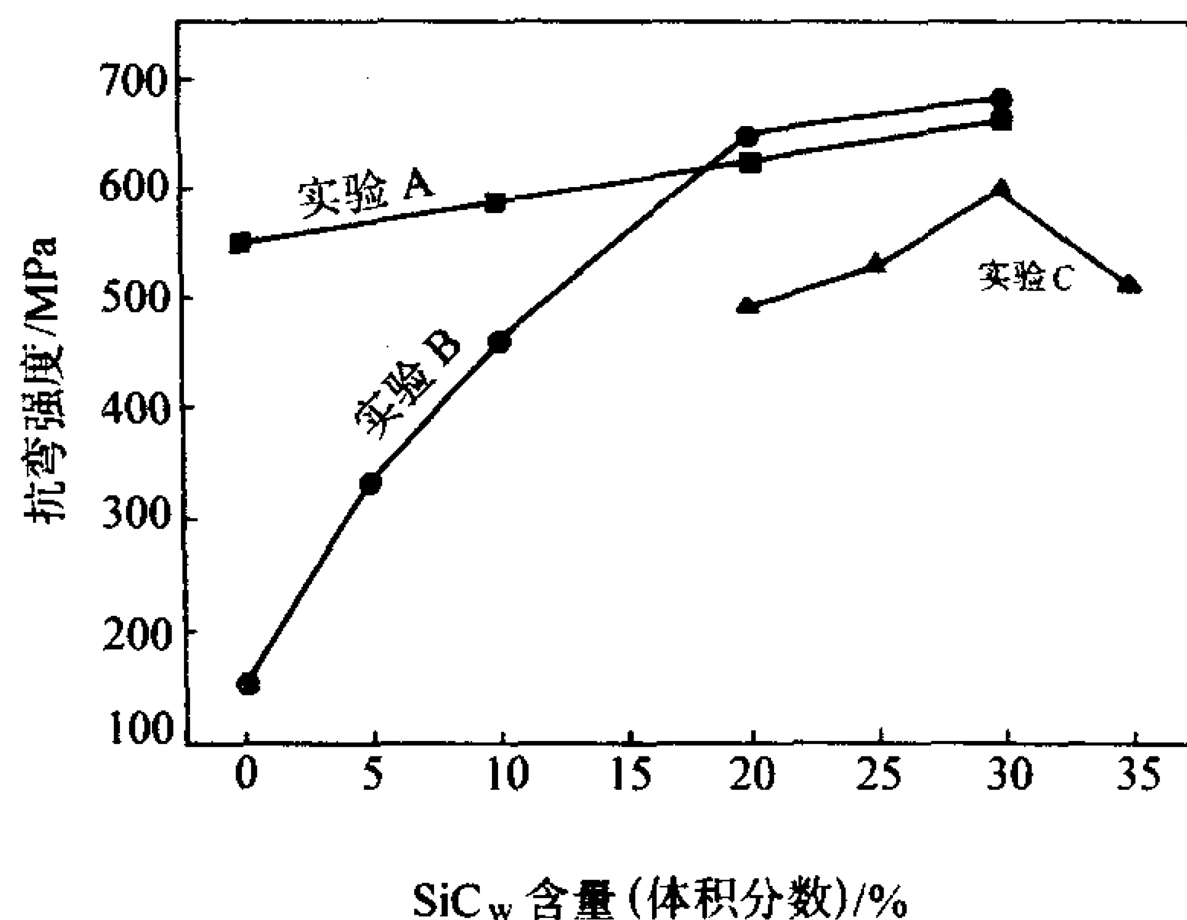


图 2.8-6　晶须含量对复合材料抗弯强度的影响

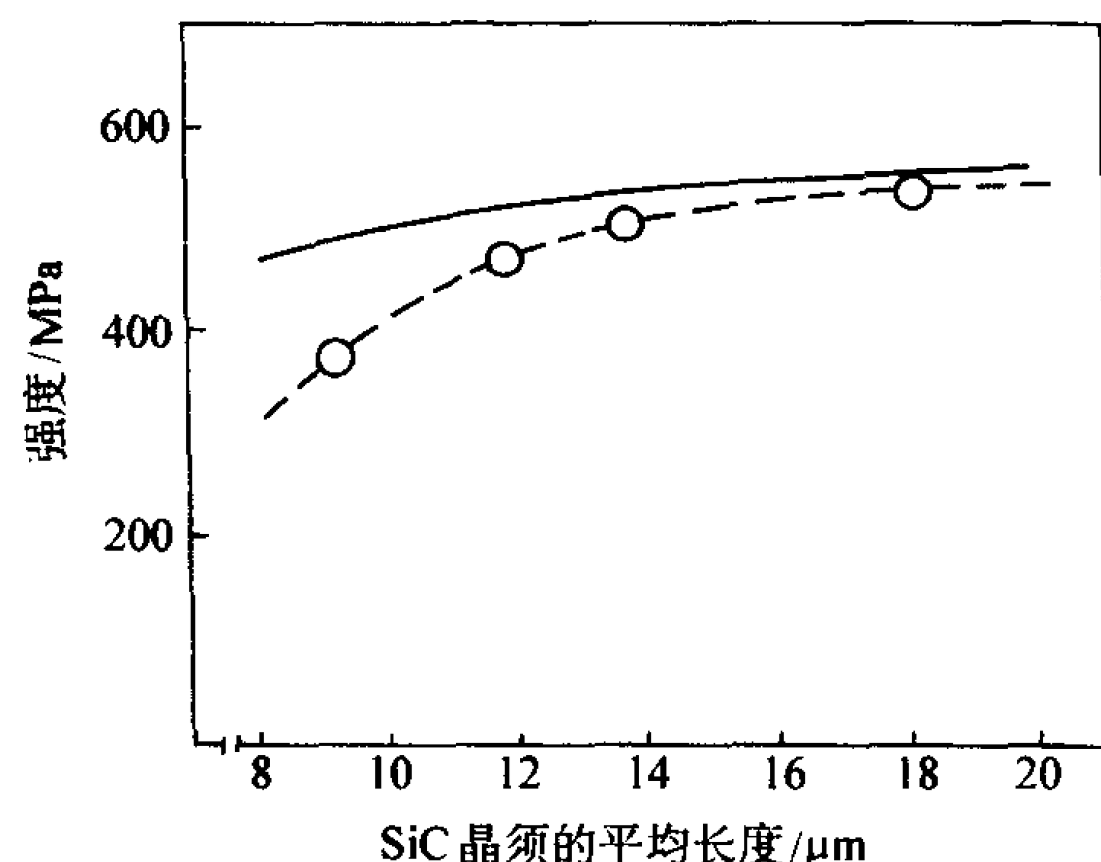


图 2.8-7　SiC 晶须含量为 20%（体积分数）的 SiC_w/Al_2O_3 复合材料的强度与晶须长度的关系
○ 测量值；－ 理论值

图 2.8-8 所示为 SiC_w/Si_3N_4 复合材料中晶须取向与复合材料抗弯强度的关系。当 $\theta \leqslant 60°$时，晶须取向对强度影响相对较小，但是当 θ 分别为 75°和 90°时，相对 $\theta \leqslant 60°$时的情形，强度显著下降。

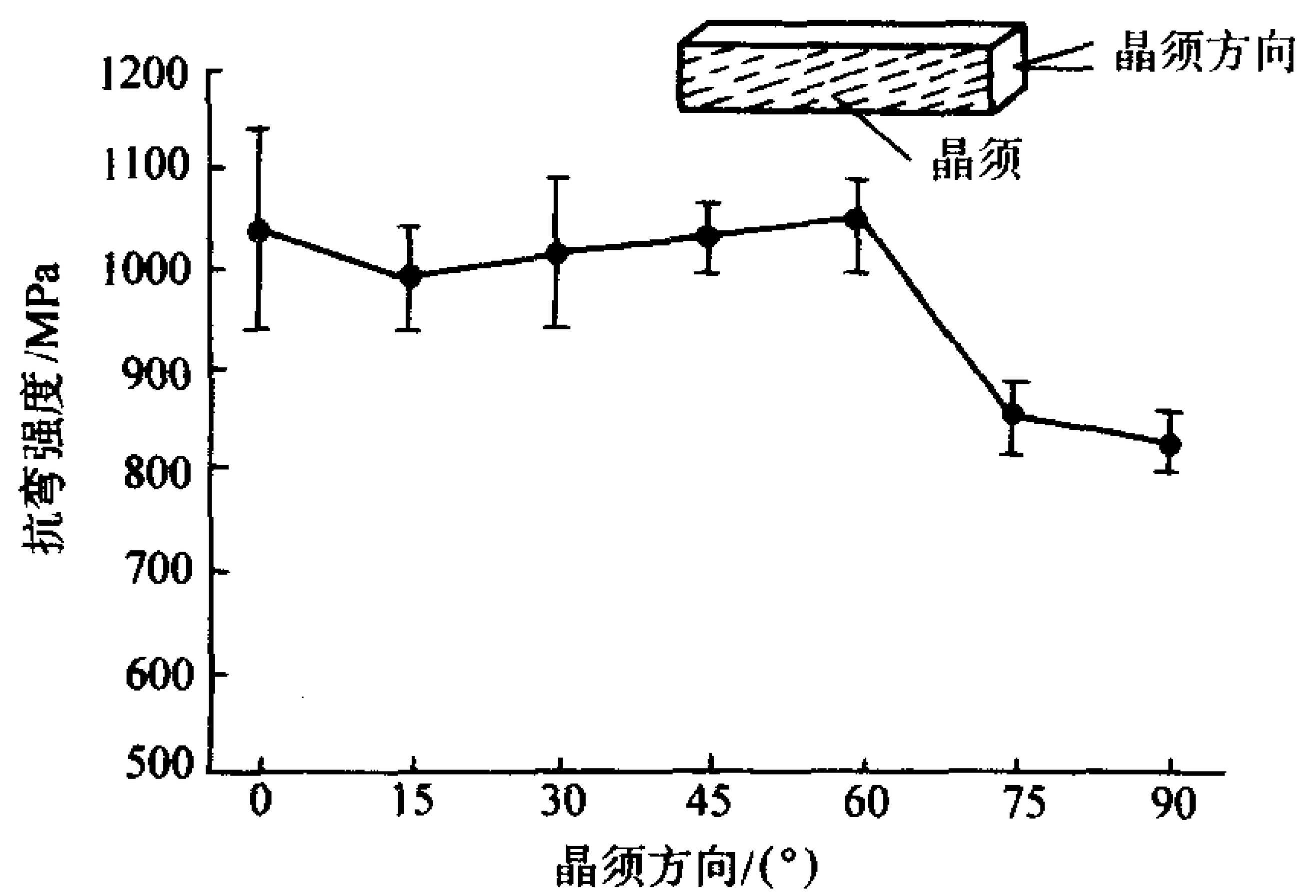


图 2.8-8　SiC_w/Si_3N_4 抗弯强度与晶须取向的关系

晶须增强复合材料的断裂韧度与晶须含量等因素的关系，同材料强度与晶须含量等因素的关系类似。图 2.8-9 给出了 SiC_w/Si_3N_4 复合材料断裂韧度与 SiC 晶须含量之间的关系。可见，在一定体积范围内，断裂韧度随晶须含量的增加而增加。

图 2.8-10 所示为 SiC 晶须含量为 20%（体积分数）的 SiC_w/Al_2O_3 复合材料强度与晶须平均长度的关系。图中显示，较长的晶须相对较短的晶须而言，其复合材料具有更高的断裂韧度。通过观察断面结构可以发现，断裂韧度较高的复合材料（SiC 晶须较长）晶须拔出的长度更大。根据 Cottrell 的观点，拔出机制的断裂功与短纤维拔出长度的三次方

成正比，所以较长晶须增强的复合材料其断裂韧度较高。

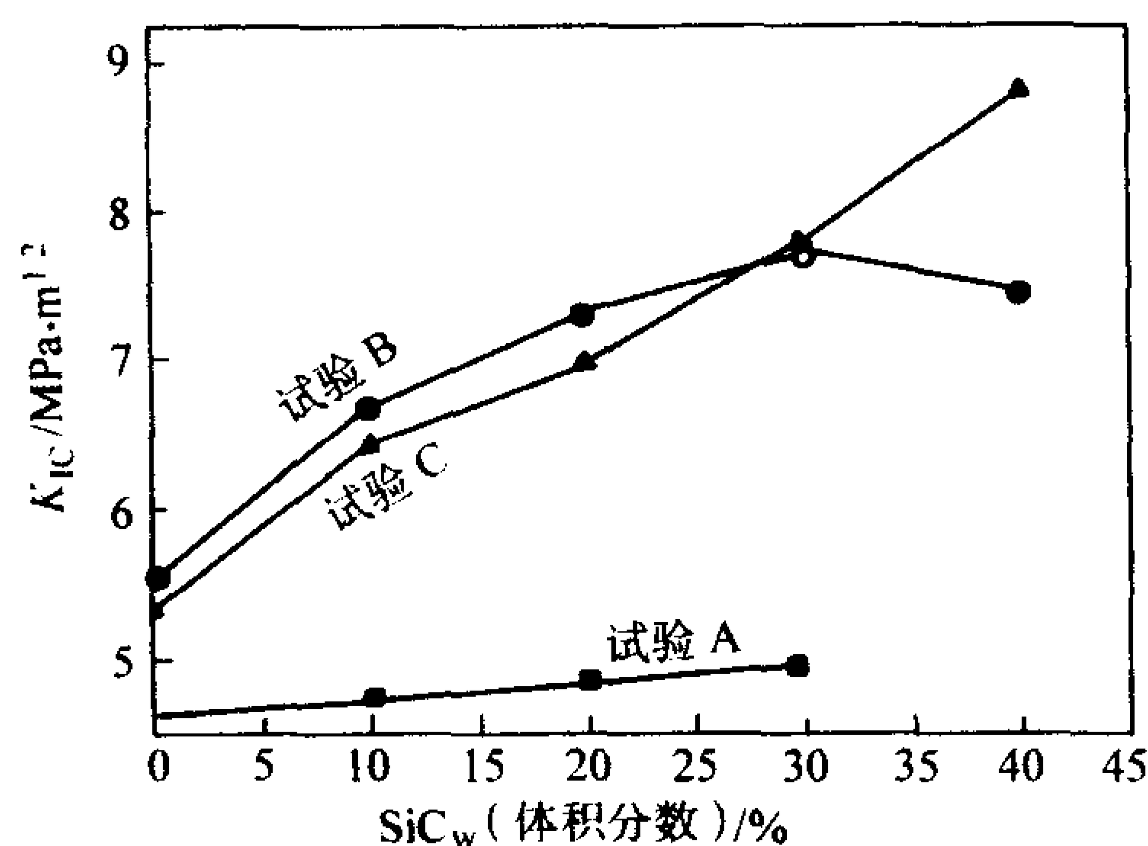


图 2.8-9 晶须含量对复合材料断裂韧度的影响

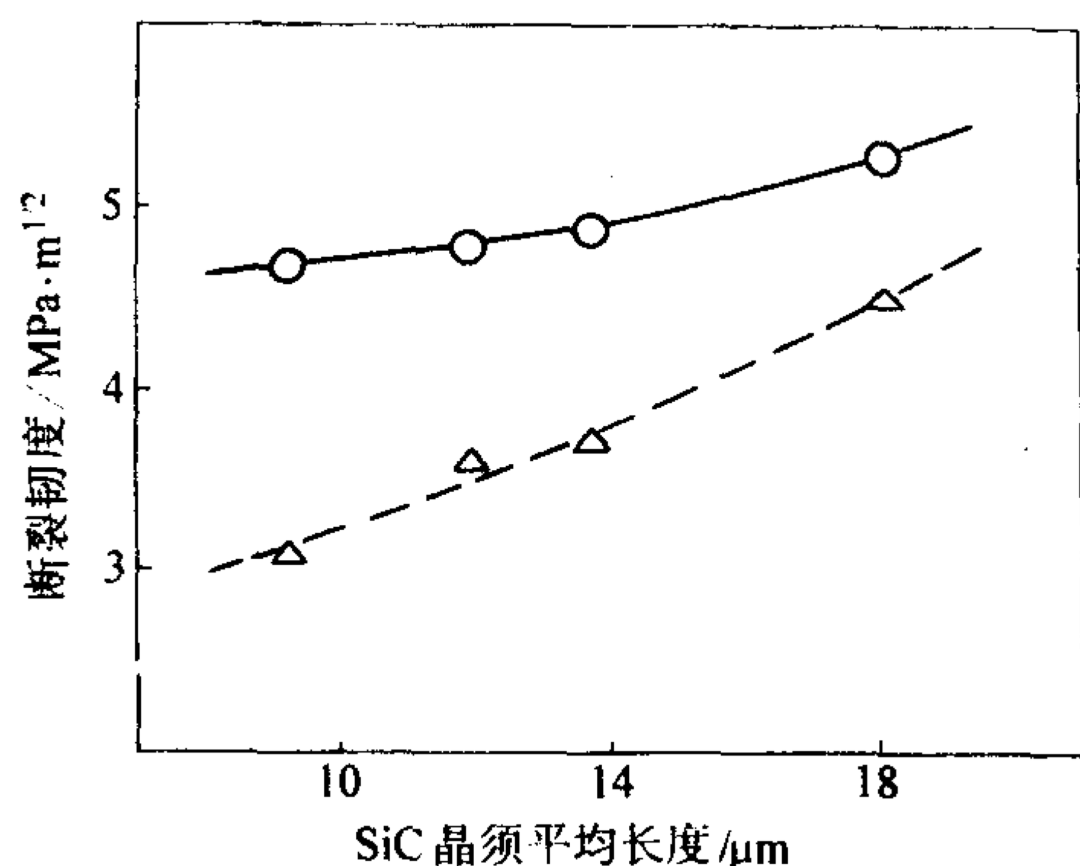


图 2.8-10 SiC 晶须含量为 20%（体积分数）的 SiC_w/Al_2O_3 复合材料的断裂韧度与晶须长度的关系

—— 单边切口梁法测量值；

--- V 形切口梁法测量值

图 2.8-11 所示为 SiC_w/Si_3N_4 复合材料中晶须取向与复合材料断裂韧度的关系。与图 2.8-8（晶须取向与强度的关系）不同，复合材料的断裂韧度随 θ 角的增加呈单调下降的趋势。材料的断裂韧度表现出明显的各向异性。

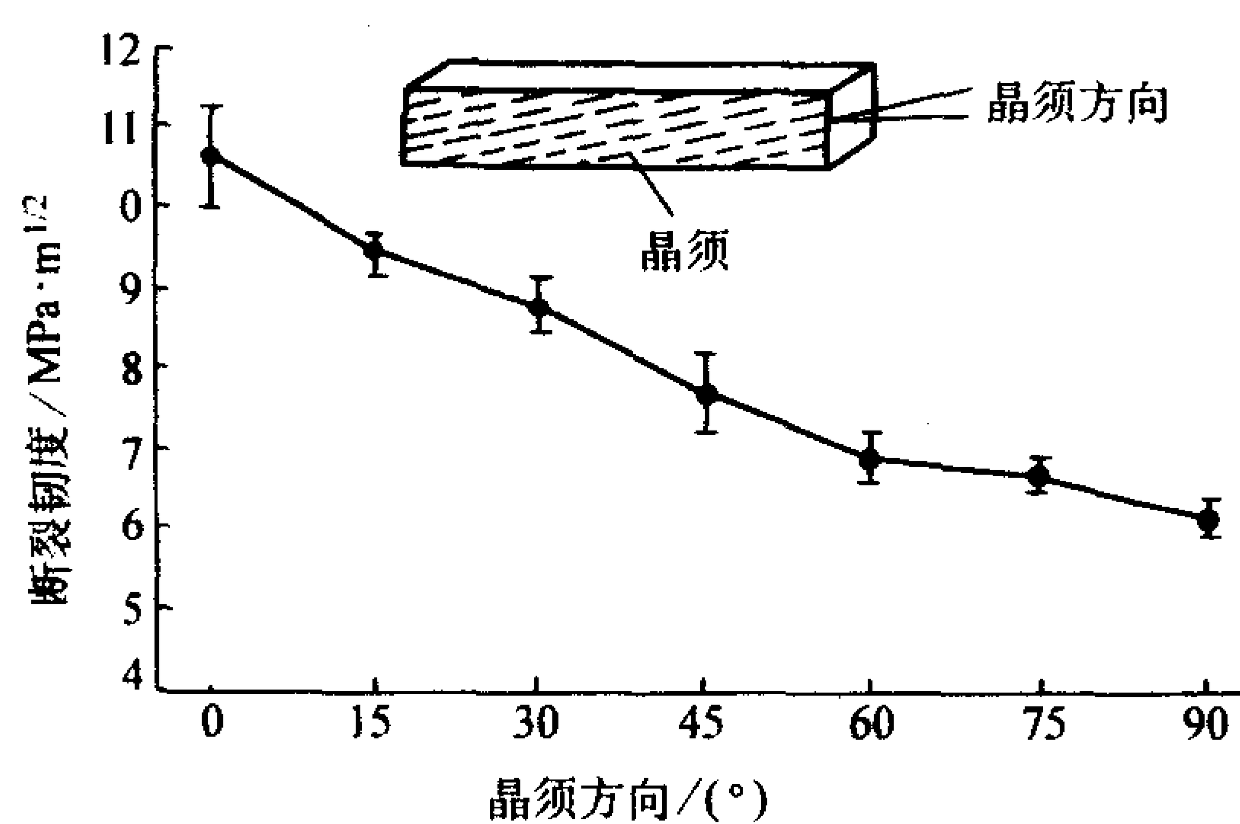


图 2.8-11 SiC_w/Si_3N_4 的断裂韧度与晶须取向的关系

另外，还发现烧结条件与气氛对晶须增强复合材料的力学性能有影响。图 2.8-12 所示为 SiC_w（30%，体积分数）/ Al_2O_3 复合材料的抗弯强度与烧结温度和烧结气氛之间的关系。从图中可以看出，Ar 气氛条件下烧结的复合材料的性能要高于 N_2 气氛条件下的。同时，在晶须含量一定时，材料的抗弯强度随热压温度的变化也有一个最佳值。继续升高温度，复合材料的强度将下降。主要原因在于较高的烧结温度一方面会引起基体晶粒的快速长大，降低基体的性能，同时导致晶须的损伤，降低晶须的性能；另一方面，较高的烧结温度，会促进基体与晶须的界面结合，使晶须对裂纹偏转和桥接等作用减弱，引起复合材料的性能下降。

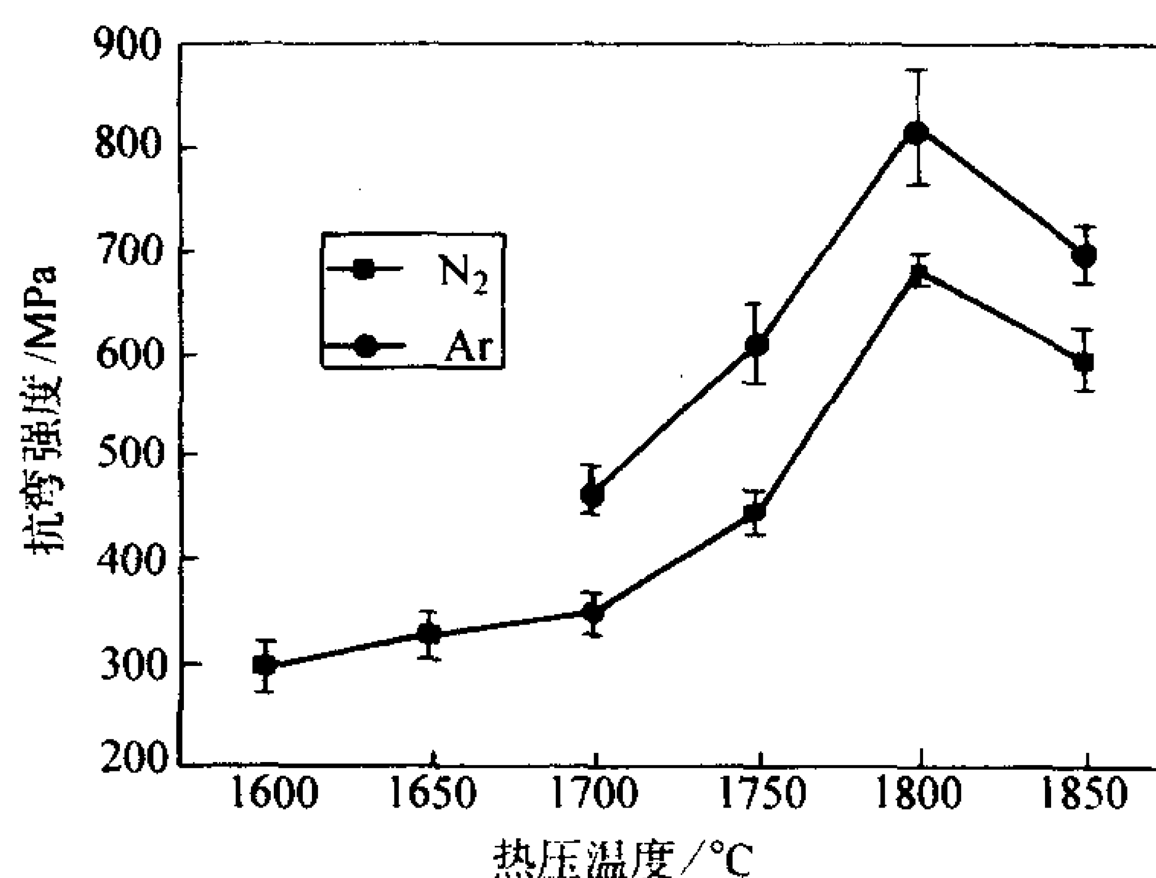


图 2.8-12 SiC_w（30%，体积分数）/ Al_2O_3 复合材料的抗弯强度与烧结温度和烧结气氛之间的关系

1.4 晶须增强陶瓷基复合材料的制备工艺

晶须增强陶瓷基复合材料的制备工艺可分为两种，即外加晶须补强陶瓷基复合材料和加入晶种原位生长晶须补强陶瓷基复合材料。

外加晶须补强陶瓷基复合材料可通过晶须分散、晶须与基体原料混合、成形、烧结而成。该工艺的特点是，容易控制晶须的含量，但是难以消除晶须的团聚现象，尤其是当晶须含量较高时。Murthy 等采用先分散 SiC 晶须，最后热压（使晶须具有一定的取向，见图 2.8-13）烧结的方法来制备晶须增强复合材料。另外，通过该方法制备复合材料，晶须排列一致利于晶须分散，减少团聚，降低烧结阻力，获得致密程度较高的复合材料。将 Si_3N_4 晶须分散在 Si_3N_4 浆料中，采用流延成形可使晶须具有一定的取向，将流延膜按需叠层（见图 2.8-14），然后烧结。

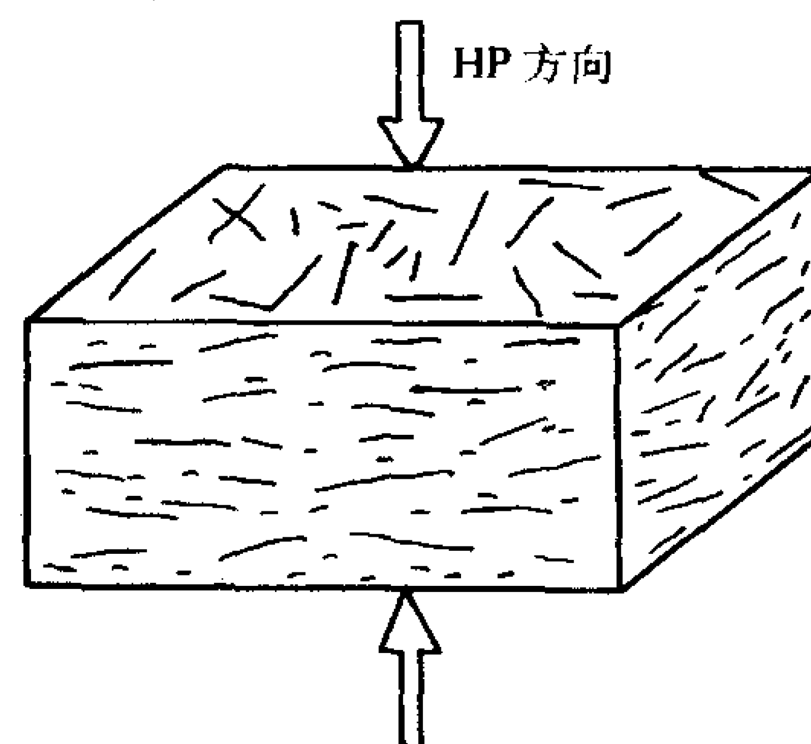


图 2.8-13 在热压条件下，晶须趋向于垂直热压方向

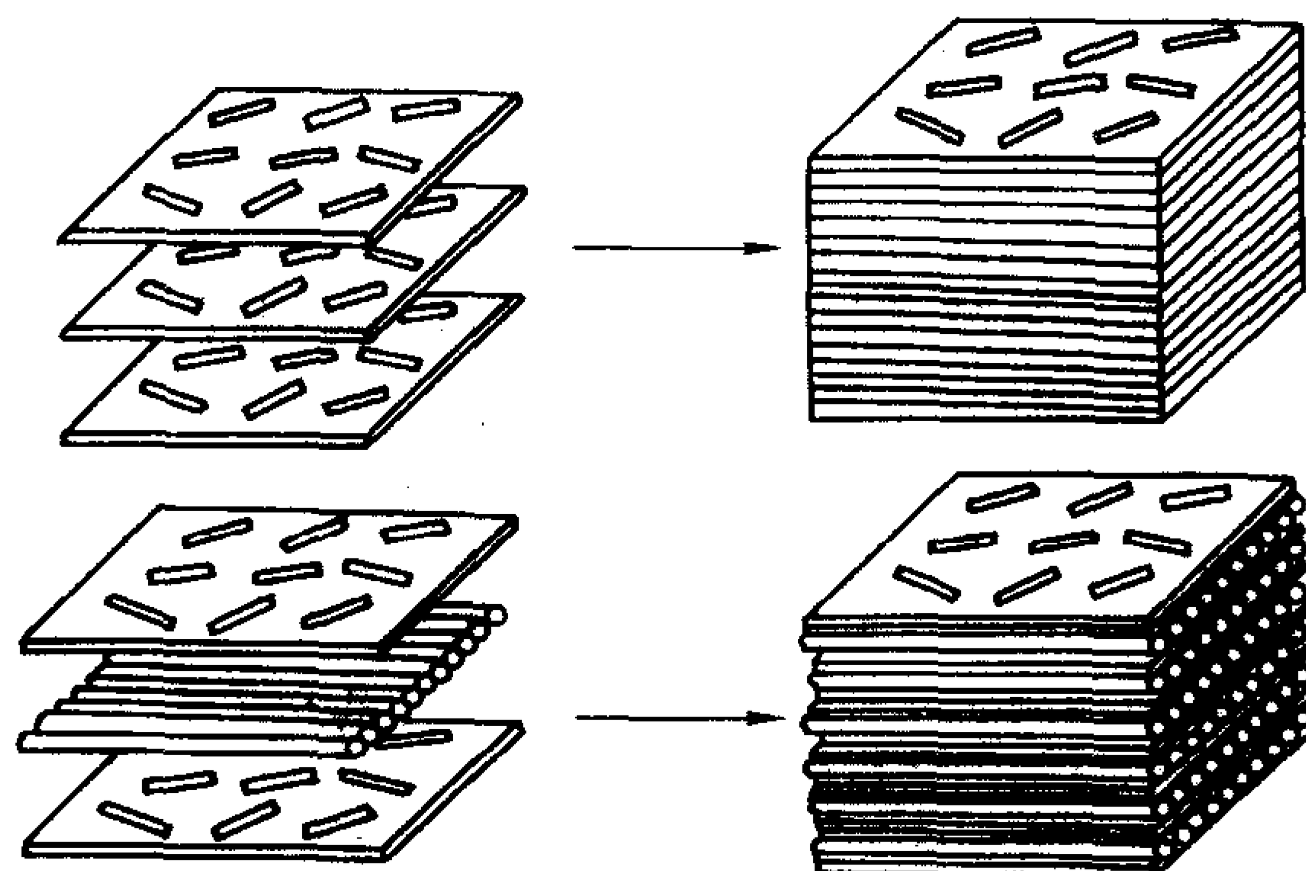


图 2.8-14 具有一定取向的晶须流延膜的堆积成形

原位生长晶须补强陶瓷基复合材料的制备工艺过程是将晶须生长剂与基体原料直接混合成形，在一定的温度下热处理，使坯体内部生长出晶须，然后烧结而成。该工艺的特点是，能够实现晶须的均匀分布，但晶须的含量难以精确控制。采用将晶种加入初始原料，然后通过成形、烧结、原位

生成 Si_3N_4 晶须，增强复合材料，可改善复合材料的性能。这样大幅度降低材料成本、有利于制作形状复杂的构件，同时还能有效地避免人体与晶须的直接接触，降低环境污染。因而，具有很大的发展潜力。

1.5　晶须增强陶瓷基复合材料的应用

晶须增强陶瓷基复合材料由于密度小、比强度高，在某些领域有着重要应用。最典型的应用是在机械工业中，陶瓷基晶须复合材料 SiC_w/Al_2O_3 及 $Al_2O_3/TiB_2/SiC_w$ 已用作切削工具。目前，全世界 SiC 晶须增强 Al_2O_3 陶瓷刀具产值超过 3 千万美元/年。从 20 世纪 80 年代美国的 Greenleaf、日本的达依吉特、德国的赫尔特和瑞典的山德维克公司等都先后实现了晶须增韧陶瓷刀具的商品化。在国内，目前也已实现 SiC 晶须增强 Al_2O_3 陶瓷刀具的商业化。表 2.8-2 列出了部分国内外晶须增韧陶瓷刀具的特性参数。尽管如此，还要注意直接接触晶须会对人体产生巨大危害，直接使用晶须将造成环境污染，因此应慎重考虑使用后果。

表 2.8-2　部分国内外晶须增韧陶瓷刀具特性

公司	牌号	刀具材料	密度 /g·cm^{-3}	硬度 (HRA)	抗弯强度 /MPa	断裂韧度 /MPa·m$^{1/2}$
美国 Greenleaf 公司	WG-300	$Al_2O_3+SiC_w$	3.74	94.4	—	8.0
德国 Hertel 公司	MC3	$Al_2O_3+ZrO_2+SiC_w$	3.75	GPa16.5	650	约 7.0
日本达依吉特公司	CA200	—	3.70	GPa20.6	1 200	7.0
瑞典 Sandvik 公司	CC670	SiC_w25%	3.70	94～94.5	900	8.2
中国长沙工程陶瓷公司冷水江陶瓷工具厂	AW9	$Al_2O_3+SiC_w$	3.80	94.5	800	7.85
	SW21	$Si_3N_4+SiC_w$	3.60	94.0	850	8.2

2　层状陶瓷复合材料

与金属材料、有机高分子材料相比，结构陶瓷材料具有耐高温、抗氧化、硬度高、耐腐蚀等许多优点。但陶瓷材料属于脆性材料，而且对制备过程中产生的一些内在缺陷，如气孔、杂质、微裂纹，以及在加工和使用中造成的一些外在缺陷如划痕、(微) 裂纹等比较敏感，这些缺陷都可能发展成为导致材料断裂破坏的临界裂纹，致使陶瓷材料发生灾难性破坏。这些缺点的存在，在很大程度上限制了陶瓷材料的应用。

为了降低单组分陶瓷材料对缺陷的敏感性，提高其韧度，材料科学工作者进行了大量的研究，探索陶瓷材料的增韧方法。增韧思路经历了从“消除缺陷”或减小缺陷尺寸、减少缺陷数量，发展到制备能够“容忍缺陷”的材料，即对缺陷不敏感材料。常见的陶瓷增韧方法主要有两类：一类是通过改善陶瓷材料的显微结构，减少（或消除）裂纹等缺陷，提高陶瓷材料的性能，以及微裂纹增韧、表面强化增韧和相变增韧等，实现材料的自增韧；另一类是添加增韧相来提高陶瓷的韧度，如颗粒弥散增韧、晶须（短纤维）及连续纤维增强增韧等。这些方法都取得了一定程度的进展，能够在一定程度上提高陶瓷材料的断裂韧度，特别是纤维增强陶瓷基复合材料能够大大提高陶瓷材料的性能，在热结构材料、热交换器、刹车片以及在新能源方面具有很大的应用前景，一直是许多国家研究的重点。但是制备工艺及性能有一定的特殊性。

研究表明，贝壳的结构是由 $CaCO_3$ 和有机物组成的类似砖砌体的超细层状结构，其综合力学性能远远高于各组成相本身的性能，断裂韧度提高了近 20 倍。贝壳结构的这一特点使材料科学工作者逐渐认识到，陶瓷材料的增韧可以模仿生物材料如贝壳的微观层状结构特征，制备高性能层状陶瓷材料。一方面可以从组分设计上选择不同的材料体系；另一方面这种层状结构还能够与其他增韧机制相结合，形成不同尺度多级增韧机制协同作用，因而可以从材料的微观结构角度来设计新型材料。同时由于制备工艺操作简单、周期短，特别适合于制备薄壁类陶瓷部件。所以一经提出便引起国际材料界的极大关注，使其在很短的时间内得到了很大的发展。

2.1　层状复合材料的结构设计

层状结构材料是一种仿生结构设计，1964 年，Cook 提出了弱夹层隔离脆性层板，用弱夹层偏转裂纹。1977 年制备出了高分子层状复合物。层状复合陶瓷材料的迅速发展始于 20 世纪 90 年代初。层状陶瓷复合材料的基体层为高性能的陶瓷片层，如 SiC、Si_3N_4、Al_2O_3 和 ZrO_2 等。界面层可以是非致密陶瓷（如石墨、BN 等弱结合型材料以及 ZrO_2、Al_2O_3 等强结合型材料）、纤维及高分子材料（如碳纤维、环氧树脂等）或延性金属（如 Ni、Al、Cu、W、Ta 等）等。

与非层状的基体材料相比，层状陶瓷复合材料的断裂韧度与断裂功可以产生质的飞跃。如 Clegg 博士等制备的 SiC/石墨层状复合陶瓷，断裂韧度从基体的 3.6 MPa·m$^{1/2}$ 提高到 15 MPa·m$^{1/2}$，增加了 4 倍多，而断裂功则由 285 J 提高到 4 625 J，提高了近 17 倍。图 2.8-15 所示为 SiC/C 层状材料的三点弯曲载荷－位移曲线，整个断裂过程出现了层与层的断裂，并没有出现单相 SiC 陶瓷材料的破坏性断裂。表 2.8-3 列出了一些层状陶瓷基复合材料的性能比较，选择不同的基体和界面层可以得到不同的性能。

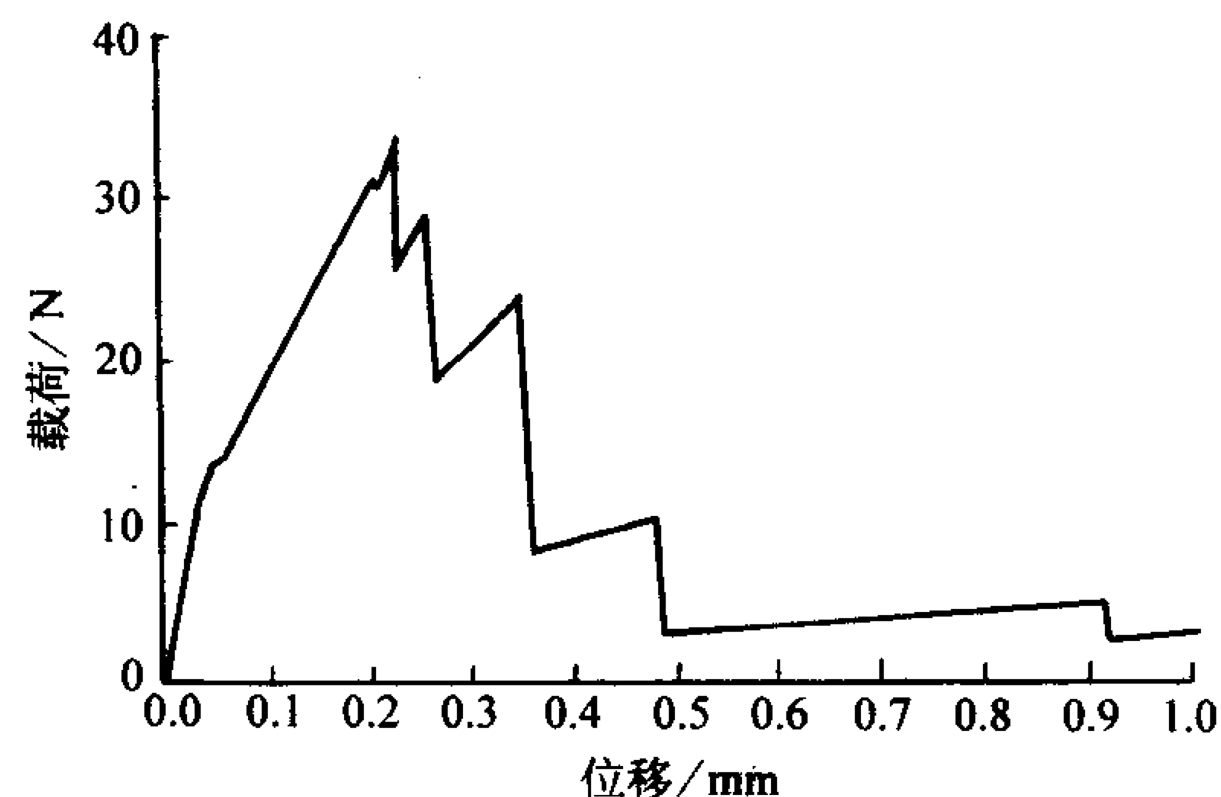


图 2.8-15　SiC/C 层状复合材料开槽试样在三点弯曲试验中的载荷－位移曲线

表 2.8-3　一些层状复合材料的力学性能

材料体系		断裂韧度 /MPa·m$^{1/2}$	断裂功 /J·m^{-2}	抗弯强度 /MPa
基体层	界面层			
SiC	石墨	17.7	6 152	633
Si_3N_4	BN + 12%（质量分数）Al_2O_3	—	6 500	437
$\beta-Si_3N_4$	BN + 10%（质量分数）Si_3N_4	—	4 500	530
Si_3N_4	BN 纤维	—	4 700	280
Si_3N_4-SiC	$BN-Al_2O_3$	20.4	—	651

层状复合陶瓷材料根据形成机制可分为生长型层状材料、功能梯度材料、叠层材料等。生长型层状结构陶瓷是指在晶粒长大过程中形成的天然层状材料，如石墨、天然$MoSi_2$等。功能梯度材料是以计算机辅助材料设计为基础，采用先进的材料复合技术，使构成材料的要素（组成和结构）沿厚度方向由一侧向另一侧呈连续变化，从而使材料的性质和功能也呈梯度变化的新型材料，可以根据不同使用要求而进行梯度设计。叠层材料是由多层陶瓷基片和非致密陶瓷、纤维及高分子材料或延性金属等叠加复合而成，各层的组分可以相同也可以不同。生长型层状材料及叠层材料结构如图2.8-16所示。本文主要以陶瓷基叠层复合材料为基础介绍层状陶瓷基复合材料。

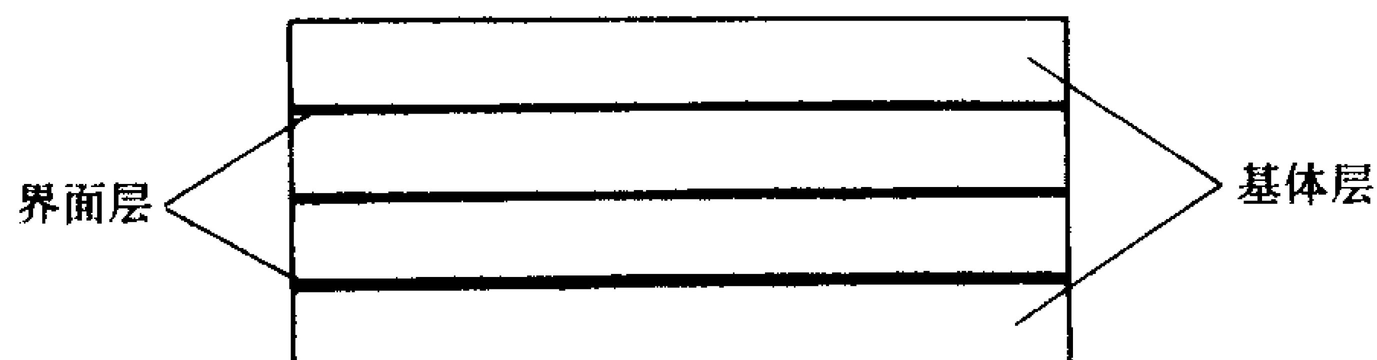


图2.8-16 陶瓷基层状复合材料宏观结构示意图

界面层是决定层状陶瓷基复合材料性能的一个很重要的因素，是决定陶瓷基层状复合材料韧度高低的关键。可以通过调节界面层的性能来改善层状陶瓷基复合材料的性能。对于陶瓷基复合材料，一般界面层材料的选择应考虑以下规则：化学相容性，即界面层应不与基体陶瓷发生严重化学反应，而且能够通过一定的工艺调节结合强度；界面层与陶瓷基体之间的线胀系数、弹性模量应匹配，以避免由于复合材料内部应力分布不当而造成材料破坏；在陶瓷基层状复合材料使用过程中，界面层应具有维持其功能的能力，避免发生软化坍塌、蠕变变形、氧化变质等行为。根据界面层的强弱，层状复合材料可以分为以下两大类。

1）强界面结合层状复合材料　强界面结合层状复合材料是通过界面结合力使层与层之间形成相互约束，促使材料内部形成较大的残余应力，应力来源于层间线胀系数失配或层内组织的相变。残余应力的存在可以改善和提高材料的强度及韧度，并影响材料的断裂机理。

2）弱界面结合层状材料　弱界面层可以是金属、有机聚合物、陶瓷（如TiC、C、Si_3N_4）等。研究主要集中在以C、BN等为弱界面的复合材料上。裂纹在界面层的扩展路径与界面层及基体的应变释放率及断裂韧度有关。弱界面处主裂纹会被偏转、桥接，从而增强了材料的断裂韧度。Clegg对SiC/石墨层状复合陶瓷研究发现弱界面层状复合材料对疲劳载荷不敏感，在经历3×10^6次循环后，材料的强度没有下降。

2.2 层状复合材料增韧机制

层状复合陶瓷材料的增韧是通过减弱微裂纹尖端的应力集中效应或提高抵抗裂纹扩展能力来实现的。根据基体材料和夹层材料的不同，增韧机理有以下几种形式。

（1）弱界面裂纹偏转增韧

在脆性陶瓷基体间引入薄的弱界面层，弱界面夹层既要能偏转裂纹，又要能承受一定的压缩和剪切。目前陶瓷层状复合材料的研究主要集中在以C、BN为弱界面的复合材料上。

A. J. Philipps证明只有当夹层、基体的韧度比约小于0.15时裂纹才能发生偏转。层状梁在加载过程中，当裂纹扩展到弱界面时，裂纹尖端不受约束，由三向应力变为二向应力，塑性区变大，裂纹尖端钝化，穿层扩展受阻，裂纹将沿界面偏转。载荷通过夹层继续传递，当载荷继续增加时，裂纹会沿陶瓷层扩展，穿透至下一层，使负载降低，但随着新的偏转，负载又会重新上升。这一过程重复发生，界面裂纹和穿透裂纹交替，使陶瓷层状复合材料的载荷－位移曲线表现为一定的“假塑性”特征。图2.8-17所示为弱界面层状复合材料体系的断裂过程示意图。

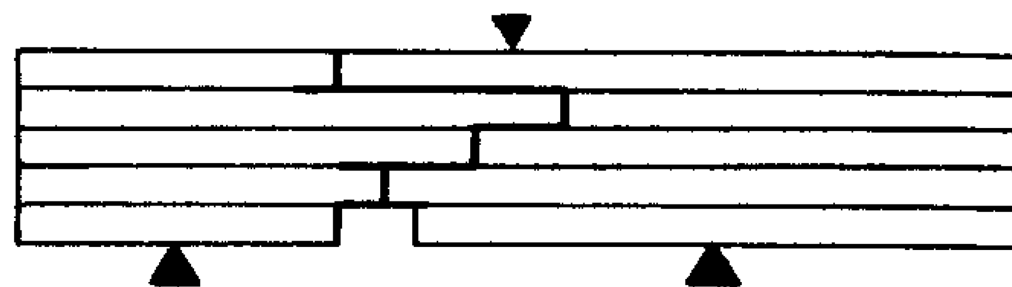


图2.8-17 弱界面层状复合材料体系的断裂过程示意图

（2）延性夹层裂纹桥联增韧

延性界面夹层材料可以是金属（如W、Ni、Al等）及树脂等。延性层在断裂前可以发生较大程度的塑性变形以消耗、吸收能量，因而有明显的强化、增韧效果，同时由于金属发生塑性变形，在塑性变形区导致裂纹尖端钝化，裂纹尾部被拉伸和形成桥联，阻止裂纹进一步张开，从而改善材料的断裂韧度。研究表明，与其他结构形式的陶瓷－金属复合材料（金属－陶瓷均匀分布相互渗透）相比，层状结构具有明显的增韧效果。

（3）界面残余应力增韧

利用层状复合陶瓷的基体与界面夹层之间线胀系数的不匹配、收缩率的不同或某层中相变而使层间有应变差，引入残余应力场增韧机制。目前研究可以分为三层设计表面强化增韧及多层设计界面变“强”裂纹偏转增韧。

对于三层复合陶瓷材料，可以通过调节层厚及工艺参数使表面层产生适合的压应力。因为压缩区的应力区围绕裂纹尖端，抑制裂纹的扩展，致使材料的断裂、抗疲劳能力明显提高，临界裂纹长度减小，促进材料强度和韧度的提高。多层结构，引入应力将使界面变强，当裂纹扩散到强界面（如陶瓷）时，裂纹尖端与应力场作用产生偏转，并可能使裂纹分叉，因此材料的强度和韧度都有明显的改善。但在高温条件下，随着温度的升高，热残余应力将部分释放，导致层状复合材料的韧度及强度大幅度下降。图2.8-18所示为强界面层状复合材料的断裂示意图。

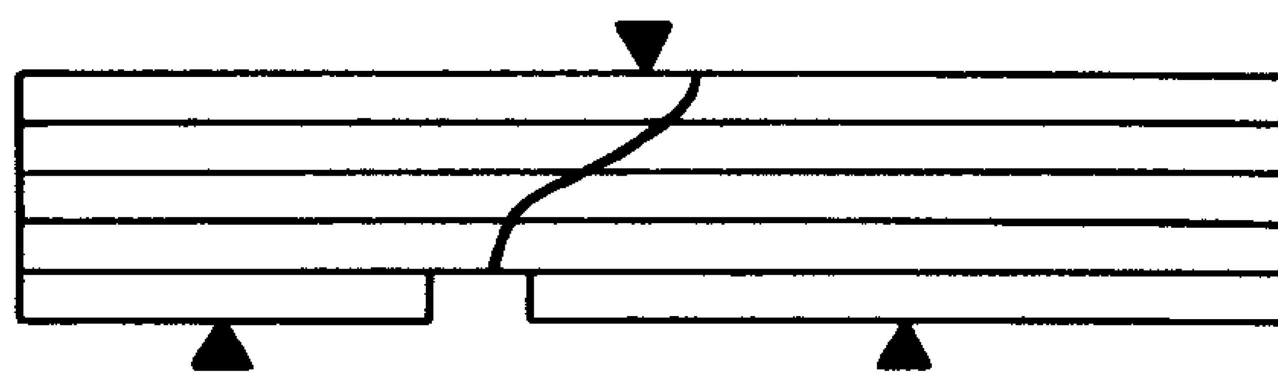


图2.8-18 强界面层状复合材料的断裂示意图

2.3 影响层状复合材料性能的因素

层状复合材料的设计过程中需考虑到：选择和确定材料的组成，要求组成相化学相容、物理性能匹配；调整影响断裂韧度的层数、基体及单层的厚度和强度。图2.8-19所示为影响复合材料的因素。以下介绍其中某些因素。

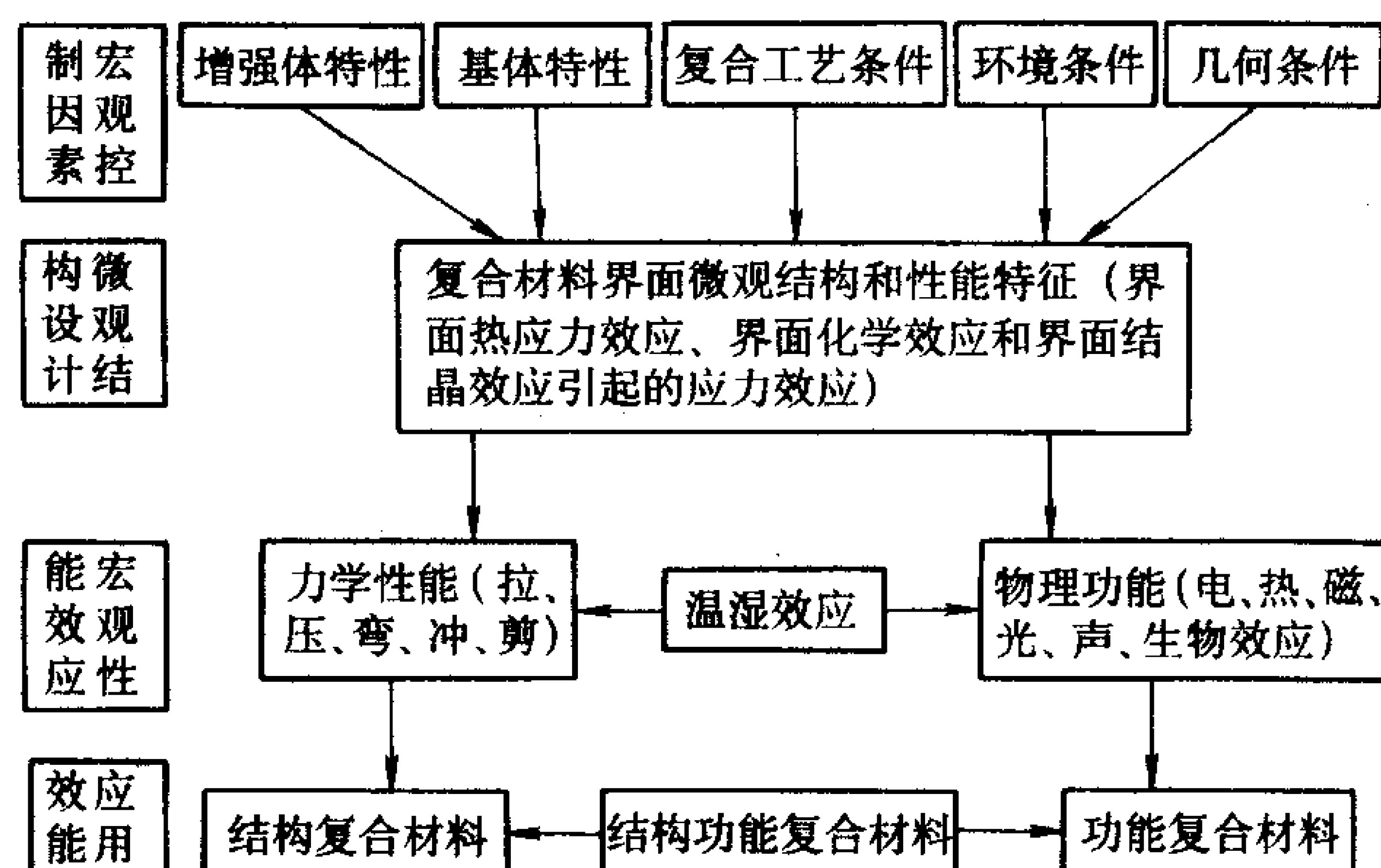


图2.8-19 影响复合材料性能的因素

2.3.1 基体单层强度及厚度的影响

层状陶瓷复合材料次层的断裂点与上层界面脱层裂纹尖端无关，而与层内某些缺陷相关，即剩余梁应是无切口层状梁（厚度为整个层状梁减去切口长度）。W. J. Clegg 推导出三点弯曲测定表观断裂韧度的表达式为：

$$K_{IC}^2 = \sigma_f Y \sqrt{C_N}\ (1 - C_N/d)^2$$

式中，σ_f 为无切口层状梁失效应力；d 为厚度；Y 为几何因素；C_N 为切口长度。上式表明层强度的变化直接改变相应的 K_{IC}值。

基体单层厚度决定了遇到界面前裂纹扩展的长度。较薄单层的优点是：能较大幅度地弯曲；将裂纹沿厚度方向分成更多的段；易于打破粉末团聚，产生较小的缺陷。A. J.Philipps 证实在层状梁总厚不变的情况下，10 层 SiC/C 复合材料的强度是 550 MPa，而 20 层达到 920 MPa，断裂功从 40 增至 180 kJ。当单层厚度减至纳米级时，可以获得超高强度及好的韧度。但是基体单层厚度并不是越小越好，因为工艺条件的限制使得层厚的均匀性无法精确控制。

2.3.2 夹层厚度的影响

一般来说，夹层厚度在一定小范围内波动（此值与材料性质有关）时，几乎对材料的表观断裂韧度和断裂功没有影响。界面夹层与基体的厚度有一定的最佳值，当夹层厚度大于或小于一定值后，断裂韧度有显著的减弱，断裂行为也发生改变，层的断裂不再由同层裂纹生长而致，而是由脱层裂纹横穿界面的生长导致。

2.3.3 界面结合强度的影响

界面凹凸度的增加可以提高界面的断裂强度，抑制软内层的蠕变，增加界面处层与层之间的机械关联，抑制它们的相对位移。Z. Chen 等用 Al_2O_3 和金属 Ni 设计了两种类型界面的层状复合材料，类型Ⅰ界面相当平滑，类型Ⅱ界面凹凸不平（见图 2.8-20）。在 1 100℃时、120 MPa（最外层 Al_2O_3 处于最大的拉伸应力）下测试，类型Ⅰ测试 25 min 后发现脱层，7 min 后样品脱层完毕，生命期是 32 min；类型Ⅱ的生命期是 6.25 h，提高了近 13 倍。

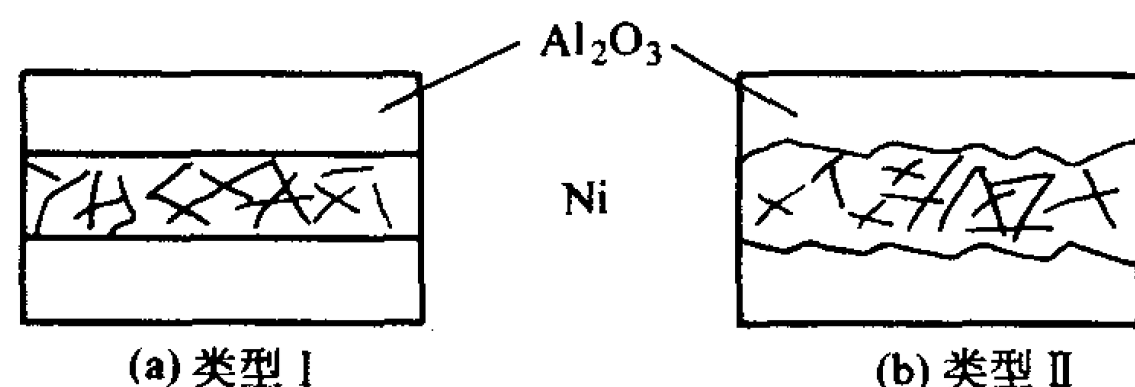


图 2.8-20 两种界面类型示意图

2.4 层状复合材料的制备方法

不同形式的层状陶瓷基复合材料的制备方法有所区别，这里分别介绍梯度材料和叠层材料的制备方法。

2.4.1 梯度材料

梯度材料的制备方法很多，有粉末冶金法、等离子喷涂法、自蔓延高温合成法（SHS）、物理气相沉积法（PVD）和化学气相沉积法（CVD），另外还有电沉积法、激光熔覆法、部分晶化法、热分解法、溶胶－凝胶法、氧化还原法及离心铸造法等。

1）粉末冶金法　粉末冶金法是将金属、陶瓷、晶须等颗粒状原料按梯度铺成层状结构，经压实、烧结而制成功能梯度材料。该工艺烧结时间短，制品无裂纹，致密性好，比较适合制备大体积的材料，但工艺比较复杂，主要用于制备 Mo/ZrO_2、Ni/ZrO_2、PSZ/TiAl 等。

2）自蔓延高温合成法　自蔓延高温合成法主要是将构成化合物的元素粉末和金属粉末按梯度组成充填，以冷等静压成形，放入反应容器中，在一端点火燃烧，使得反应向前传播，最终形成由反应产物与金属构成的 FGM。该法能制备出大体积的梯度材料，但所得的材料的孔隙率较大，机械强度较低。

3）等离子喷涂法　等离子喷涂法主要是采用多套独立或一套可调组分的喷涂装置，精确控制等离子喷涂成分合成功能梯度材料。该方法粉末成分的组成易控制，沉积效率高，较易得到大面积的块体材料，但制得的材料的孔隙率高、层间结合力低、易剥落、强度不高。

4）物理气相沉积法和化学气相沉积法　物理气相沉积法是使加热蒸发的金属沉积在衬底上进行涂层的方法，在金属、半金属中送入 O、N 和 C_2H_2 等反应气体后，合成氧化物、氮化物和碳化物等陶瓷沉积在衬底上。该法沉积温度低、对基体影响小，但沉积速率低、不能连续控制成分分布。化学气相沉积法主要是通过把两相气相均质源输送到反应器中进行均匀混合，在热基板上发生化学反应并沉积在基板上。该法由于能按设计要求精确地控制材料的组成、结构和形态，并能使其组成、结构和形态从一种组分到另一种组分连续变化，无需烧结即可制备出密度高、性能优良的梯度材料。

2.4.2 叠层材料

叠层复合材料的制备方法一般可分为两步，首先利用各种手段获得薄膜材料，然后热压或无压烧结，得到致密陶瓷层状复合材料。目前薄膜材料通常采用轧膜成形、流延和注浆成形等传统工艺制备，然后叠压烧结，制备工艺比较简单，生产成本低。

1）流延成形　流延成形被广泛地应用于制备电路基板、电容器及多层陶瓷等，已成为制备陶瓷薄膜的普遍方法，适用于大规模工业化生产。其优点在于工艺简单、成本低、成膜厚度可控，但是制备几十微米以下的膜较困难。该方法主要是将混合好的浆料用刀片刮到衬底上，干燥后剥离，然后剪裁、叠层、冲压、烧结而成。

2）电泳沉积　电泳沉积法是在外电场作用下，所选材料悬浮液中的带电荷的粒子在电极上沉积下来，得到薄膜或涂层材料。该法因设备简单、操作方便、成形压力和温度低、精度易控制、生产成本低廉等显著优点而备受材料研究者的关注。电泳沉积适合制备微米级的沉积膜，电镀可制备纳米级的沉积膜。

3）注浆成形　注浆成形是将混合好的陶瓷浆料注入具有渗透性的多孔模具中，通过多孔模具的毛细管力排除浆料中的液体，使其在模具内逐渐固化成形。这种方法设备简单、成本低，比较适于制备形状复杂的零件，但尺寸精度低、成形密度小。

4）模压成形及压延成形　模压成形就是将陶瓷粉体在模具中压制成片，表面涂层后叠压，或将不同的陶瓷粉体按序逐层填充在模具中。压延成形是在粉体中添加塑性剂后轧制成薄片然后叠层，最后烧结成材。这些方法成形简单，但膜厚不易控制，也不容易制备较薄的膜。

表 2.8-4 列出了几种主要的层状复合陶瓷材料体系的制备方法及研究状况。

表 2.8-4 几种主要的层状复合陶瓷材料体系的制备方法及研究状况

基体	基体制备方法	中间层	中间层制备方法	性　能
Al_2O_3	流延	TiC	流延	断裂韧度约 5.78 MPa·m$^{1/2}$，抗弯强度约 605 MPa
	流延	硅树脂膜双面贴		

续表 2.8-4

基体	基体制备方法	中间层	中间层制备方法	性　能
Al_2O_3	流延	Ni	流延	抗弯强度 766 MPa，硬度约 186 MPa，断裂对裂纹尺寸不敏感
	EPD	ZrO_2	EPD	界面有缺陷
SiC	流延	多孔 SiC	流延	层间化学相容性好，界面无裂纹
	EPD	C	EPD	逐层断裂
	EPD	Al_2O_3	EPD	界面有裂纹
	EPD	W	金属箔	断裂韧度约 8.9 $MPa\cdot m^{1/2}$，抗弯强度约 643 MPa
	凝胶浇注	W	喷涂	断裂韧度约 8.7 $MPa\cdot m^{1/2}$
		Al		抗弯强度约 480 MPa，增韧效果好于陶瓷和金属均相混合的材料
Si_3N_4	轧制	BN + Si_3N_4 + BN	轧制	断裂韧度约 7.48 $MPa\cdot m^{1/2}$
TiC	等离子喷涂	Al、Fe、W 等	等离子喷涂	韧度提高，强度与金属有关

编写：董绍明（中国科学院上海硅酸盐研究所）
周　清（中国科学院上海硅酸盐研究所）
左开慧（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第 9 章　颗粒弥散增强陶瓷复合材料

陶瓷是一类人造材料，在工程领域，陶瓷或许是最古老的材料之一，但直到第二次世界大战以后，陶瓷才发展为专门的科学。在此之前，陶瓷的概念仅限于卫生陶瓷、水泥、陶器和玻璃。目前陶瓷涵盖的范围已大大扩展，包括具备独特性质的核燃料元件、激光陶瓷、磁性陶瓷、压电陶瓷等。陶瓷已经成为高技术领域不可或缺的材料。然而，遗憾的是，由于陶瓷材料通常是脆性的，其破坏通常会以一种灾难性的方式突然发生，大大限制了陶瓷材料的应用范围。

根据对陶瓷材料力学性能的研究结果，相继发展了一些改善陶瓷材料的强度和韧度的方法。其中，向陶瓷材料中加入起增强、增韧作用的第二相而制备成陶瓷复合材料是一种重要的改善陶瓷材料力学性能的方法。通常，加入的增强相为颗粒时制备的陶瓷复合材料称为颗粒弥散增强陶瓷复合材料。本章仅对颗粒弥散增强陶瓷复合材料的增韧机理及材料体系进行简要介绍，更具体的内容请参见相关章节的介绍。

1　增韧机制

从普遍意义上讲，陶瓷中比较常见的增韧机制大体可以划分为三大类：裂纹尖端相互作用；过程区机制；裂纹桥接。在颗粒弥散复合陶瓷中，同样存在这三大类增韧机制。理解增韧机制将有助于指导制备出高韧度的颗粒弥散复合陶瓷材料。在介绍颗粒弥散增强陶瓷复合材料的增韧机制之前，有必要简单介绍一下复合材料中的残余应力及其作用。

陶瓷基复合材料由基体和增强体构成，至少有两相，当第二相加入到基体中，通常会存在结构、力学或物理性质的不匹配，其中线胀系数和弹性模量的不匹配与陶瓷的增韧和强化有关。此外，基体和增强体的界面在很大程度上决定了增韧机制和增强效果。

当复合材料从高温（即制备温度）冷却时，基体和第二相由于线胀系数差异导致收缩量不同，从而在基体和第二相之间产生残余应力。如果增强体的线胀系数比基体大，则基体材料受到环向压力和径向张力，而增强体则受到径向张力；反之，如果增强体的线胀系数比基体小，则基体材料受到环向张力和径向压力，增强体则受到径向压力。如图 2.9-1a、b 所示。通过合理选择第二相和基体材料，可以控制适当的残余应力场，实现不同类型的增韧机制。

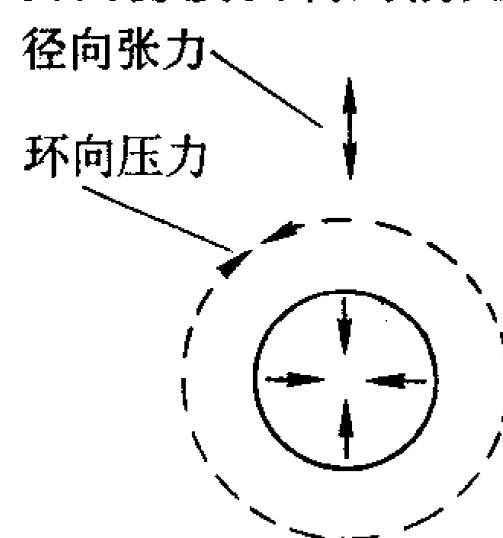
另一个在基体中产生应力的方法是相变。材料从高温冷却时，有些第二相材料可以通过马氏体相变改变体积，在基体中产生应力，起到增韧的效果。

在一定意义上可以认为，某些颗粒弥散复合陶瓷材料的增韧过程实际上就是控制第二相在基体中产生适当残余应力的过程。

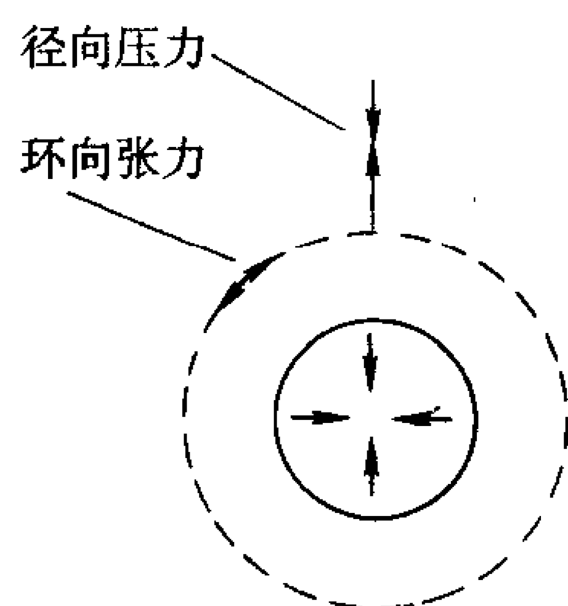
1.1　裂纹尖端互相作用机制

这类增韧机制的主要目的是在裂纹扩展途径上设置障碍物粒子（第二相）以抑制裂纹运动。可以预期由于障碍物粒子引起的应力集中或残余应力将在增韧过程中发挥作用。裂纹前缘受到一排障碍物粒子的阻挡时可能会出现两种不同的结果。

第一种情况是裂纹被障碍物粒子所钉扎，但是裂纹却借助于裂纹弓形化过程绕过障碍物。该过程如图 2.9-2 所示，可以看出裂纹将基本上处于初始平面上。在裂纹弓形化增韧机制中，障碍物粒子的强度和韧度是影响增韧效果的非常重要的因素。如果在裂纹弓形化结束之前，障碍物粒子发生破坏，裂纹弓形化对韧度的贡献就会比理论预测值偏小。如果障碍物粒子本身不受到破坏，遗留在裂纹尖端的尾部，裂纹弓形化往往成为裂纹桥接机制的前兆。



(a) 增强体的线胀系数大于基体的线胀系数



(b) 增强体的线胀系数小于基体的线胀系数

图 2.9-1　复合材料中线胀系数所致的残余应力

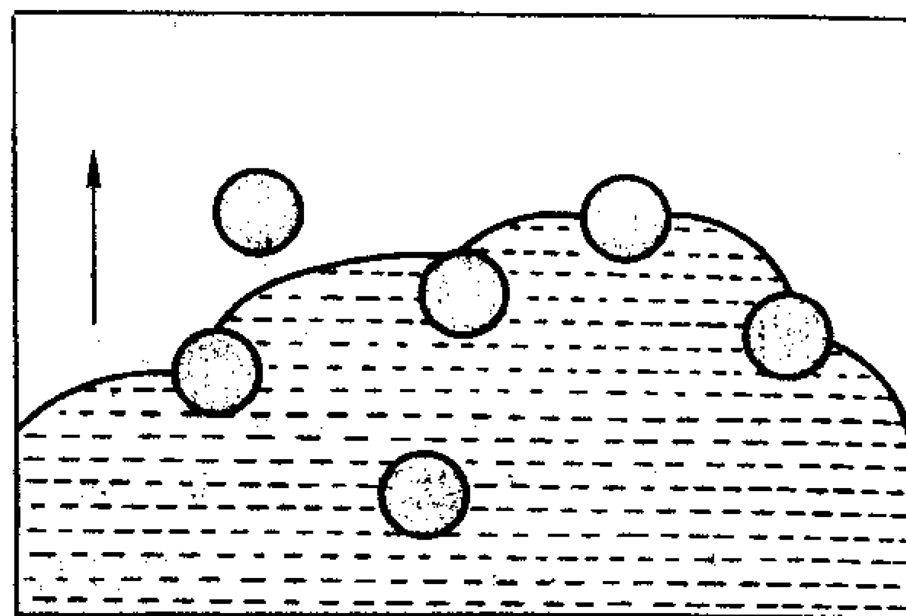


图 2.9-2　裂纹前缘弓形化过程示意图

第二种情况是在裂纹扩展过程中，裂纹绕过障碍物粒子的方式是借助于裂纹偏转过程。裂纹尖端偏转可以通过裂纹扩展途径的倾斜（tilt）或者裂纹前缘的扭曲（twist）来实现，总的偏转过程表现为最终断裂面的粗糙性。偏转过程中裂纹所在平面取向的变化导致了裂纹扩展驱动力的降低。裂纹偏转的两种情况的示意图如图 2.9-3 所示。在裂纹偏转过程中，裂纹偏离了与外加单轴拉应力垂直的平面，裂纹不再处于一种简单的 I 型承载方式，因而也就不再承受最大拉应力的作用。Faber 和 Evans 通过对裂纹偏转区域的混合型应力强度因子进行计算，分析了裂纹偏转的机制。得到如下结论。

1）裂纹偏转增韧效果主要取决于颗粒体积分数和颗粒形状，不依赖于颗粒尺寸。

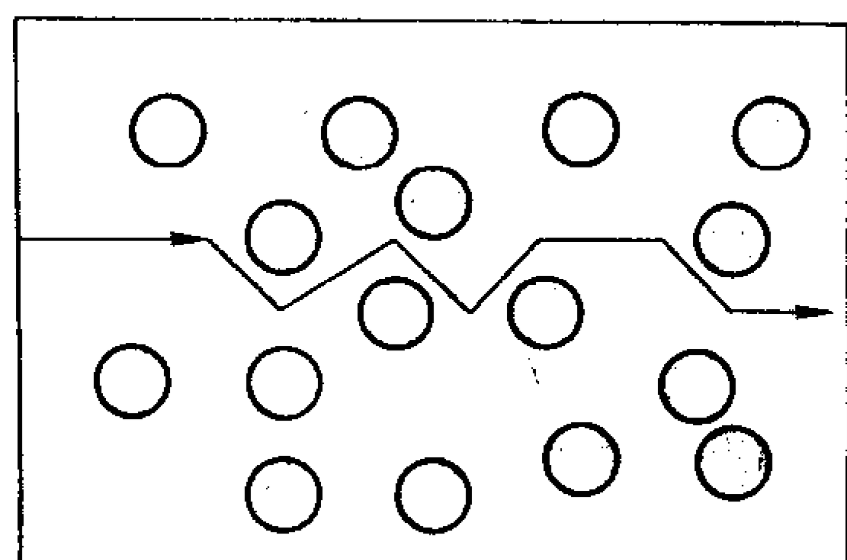
2）裂纹偏转增韧的效果随着障碍物形状从球状、饼状变化到圆柱状而逐渐增强。其原因在于大的长径比产生大的扭转角。

3）裂纹偏转的增韧效果在障碍物体积分数小于 0.2 时就可以得到很大程度的发挥，继续增加障碍物的体积，增韧效果很小。

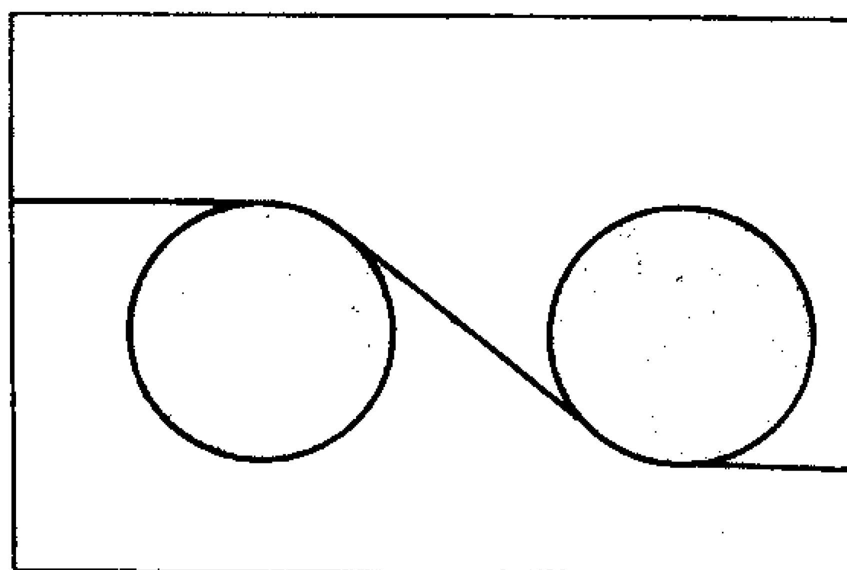
4）当以断裂表面能 R 表示时，棒状障碍物增韧材料的韧度最大（长径比为 12，体积分数为 0.2），是未增韧材料

的4倍；以临界应力强度因子 T 表示时，是2倍。

同时，Faber 和 Evans 还指出，对于球状粒子的增韧效果，粒子间的间距分布有较大影响；当球状粒子间几乎相互接触时，由于几乎可以产生近90°的扭曲角，可以有更好的增韧效果。Farber 和 Evans 的理论在实际应用的困难之一是该理论没有考虑到偏转发生的具体过程。障碍物附近的局部应力场在偏转过程中可能会起到重要的作用。偏转也可能是由于存在一个低韧度界面或劈裂面所致，但这一效应未包含在理论分析中。裂纹偏转程度加剧并不一定意味着断裂韧度的提高。



(a) 裂纹扩展途径发生倾斜以避开障碍物



(b) 裂纹前缘发生扭曲以绕过障碍物

图 2.9-3 裂纹偏转过程示意图

1.2 过程区机制

线弹性材料中裂纹尖端的应力与外加应力强度因子 K_I^A 有关。在某些材料中，裂纹尖端处的高应力区可能会发生一些非线性形变行为。这一过程区效应将引起裂纹尖端处应力的变化，这些应力通常可以借助于局部应力强度因子 K_I^L 来描述。当 $K_I^L < K_I^A$ 时，应力降低，可以认为过程区在裂纹尖端产生了一个对外加载荷的屏蔽作用。图 2.9-4 所示为过程区的示意图。该过程区的形变是不可逆的，因而过程区就构成了运动着的裂纹尖端的尾流区。应力强度因子的变化为 $\Delta K = K_I^L - K_I^A$，如果 $\Delta K < 0$，则发生屏蔽作用。当 $K_I^L = T_0$（T_0 为过程区中材料的断裂韧度）时，破坏就发生了。但是韧度测量时是在外加应力强度因子达到临界值（即 $K_I^A = K_{IC}^A$）的条件下确定的。韧度的增加值 $\Delta T = -\Delta K = K_{IC}^A - T_0$。可以诱发裂纹尖端屏蔽效应的两种机制分别为相变增韧和应力诱导微裂纹增韧。

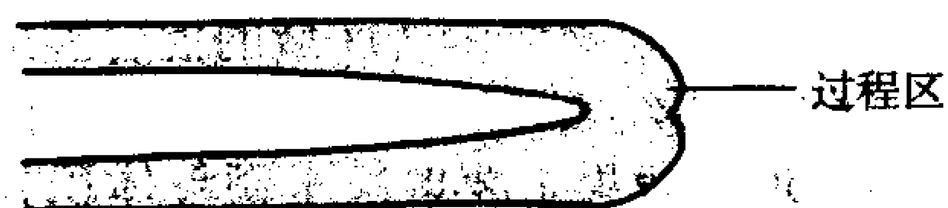
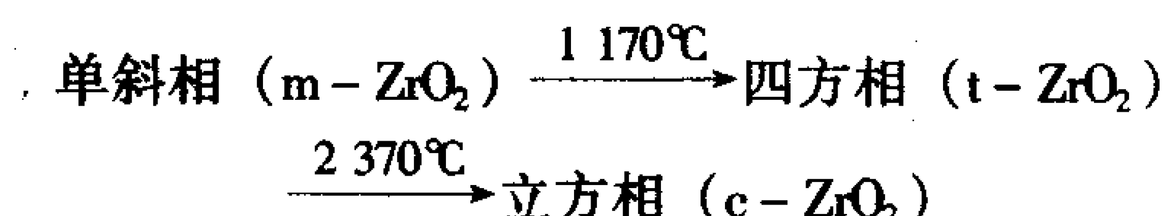


图 2.9-4 在裂纹尖端屏蔽区域，靠近裂纹尖端处的高应力可以激活一些过程，过程区以裂纹尖端尾流区形式存在。如果该过程降低了裂纹尖端处的应力，则该区域对裂纹尖端产生了屏蔽作用

（1）相变增韧

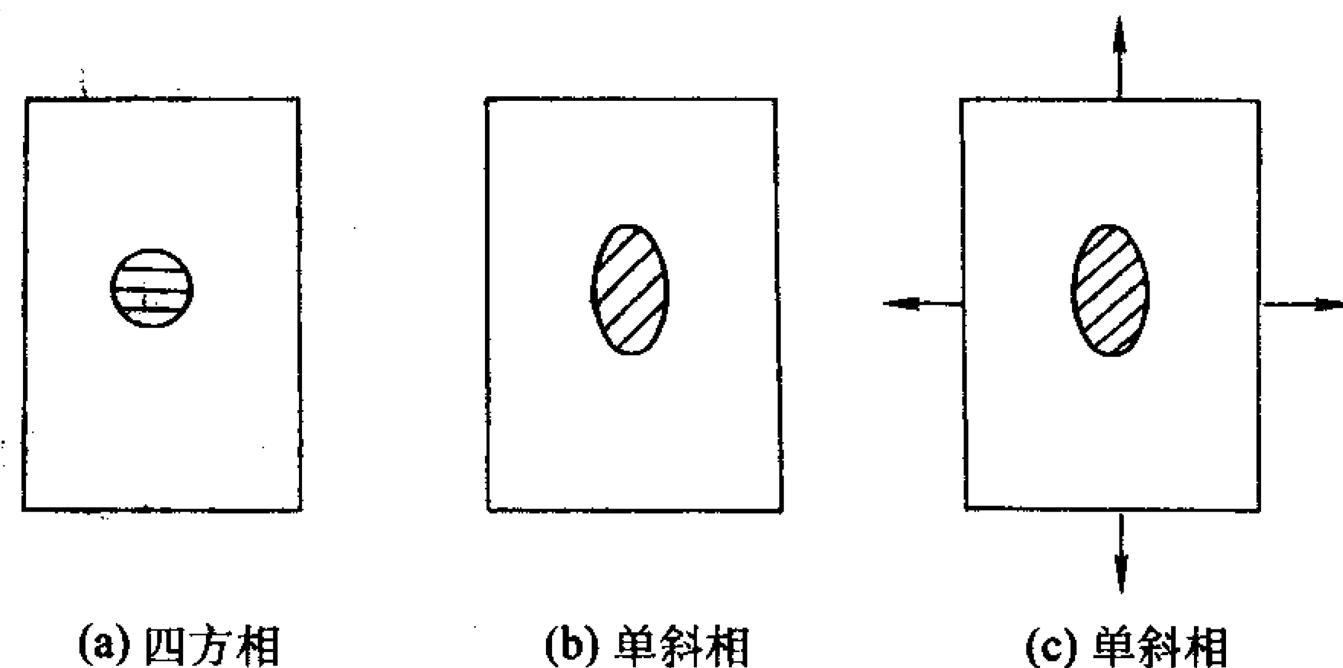
应力诱导相变［包括马氏体相变（martensitic transformation）、铁弹性相变（ferroelastic transformation）、孪晶（twinning）等］可以起到显著的增韧效果。马氏体相变的效果包括体积应变和切应变；而铁弹性相变一般仅有切应变的成分。

应力诱导相变可以在许多材料中得到应用，但是过去研究最多的、最典型的是氧化锆（ZrO_2）作为增韧剂的情况。ZrO_2 具有多种晶型，在不同的温度下，其晶型是不同的，其相变过程为：



其中从四方相（t－ZrO_2）到单斜相（m－ZrO_2）的转变，是一种马氏体相变，该相变过程伴随着较大的切应变（约7%）和较大的体积应变（约4%），并且该相变温度介于室温和烧结温度之间。因此，该相变对于材料的力学性能有较大的影响。

氧化锆的四方相（t－ZrO_2）一般在高温下存在，但是在某些情况下也可以在室温下获得。室温下获得四方相的原因主要在于周围的材料对氧化锆颗粒的约束作用，如图 2.9-5 所示。在 $t \to m$ 相变过程中，周围材料将存储较大的弹性应变能，这就对相变产生了一种抑制作用。但是，为了维持四方相的存在，氧化锆颗粒的尺寸必须小于某一临界值。四方相存在的难易程度取决于包围氧化锆颗粒或沉积体的基体，在不同材料体系中维持四方相存在所需的临界颗粒尺寸不同。为在室温下获得四方相，氧化锆颗粒的尺寸通常应该小于0.5 μm。



(a) 四方相　　(b) 单斜相　　(c) 单斜相

图 2.9-5 ZrO_2 从四方相到单斜相的相变（a→b）伴随较大应变，导致了对相变起抑制作用的弹性能，使得可以在低于"无约束"相变温度的温度下得到四方相。通过施加应力可以诱发相变（a→c）

在 t－ZrO_2 已经被维持到平衡相变温度以下的材料中，在应力的作用下裂纹尖端会发生 t→m 相变。研究已经证实在断裂表面附近区域部分或所有的 t－ZrO_2 都可以转变为单斜相。

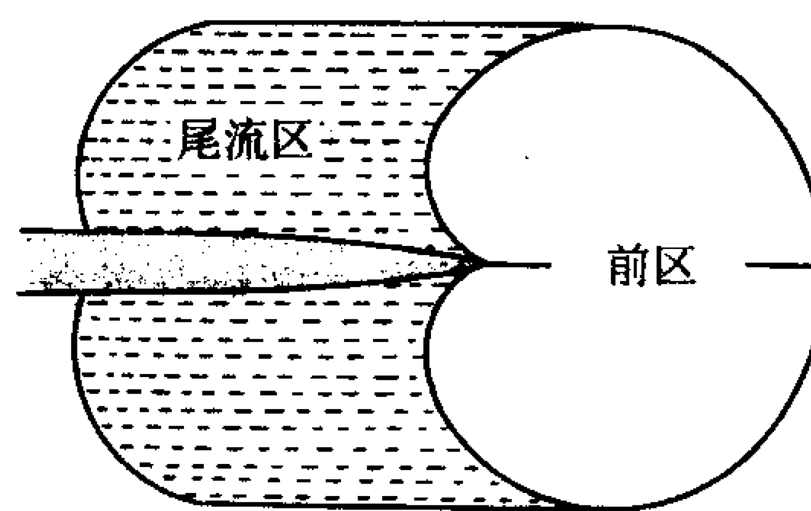


图 2.9-6 如果相变由平均应力控制，裂纹尖端前区的氧化锆相变不会有增韧作用。承受残余压应力作用的相变区移到裂纹尖端尾流区才会使材料韧度提高

不同的分析方法计算由于应力诱导相变所致的增韧效果得到了相同的结果。最简单的计算中假定相变是纯膨胀型的，相变的成核与裂纹尖端处平均应力的一个临界值有关。在含有裂纹的材料中，相变发生在裂纹尖端前部的区域中，如图 2.9-6 所示。在该情形下，相变还不会产生增韧的效果。只有在相变区移动到了裂纹尖端尾流区才会有增韧的效果，并且随裂纹的扩展而逐渐达到一个极限值 ΔT_{max}。可见，相变增韧过程导致了上升的 R 曲线。裂纹尖端前部区域对

韧度的影响取决于特定区域的形状。不同的区域形状可能使韧度降低也可能使韧度升高，与诱发相变的一些参数有关。由于存在于裂纹尖端尾部过程区的膨胀受到了周围未相变的材料的约束，过程区将受到残余压应力的作用。韧度增量的最大值可以由下式给出：

$$\Delta T_{max} = \frac{CEV_V e^t \sqrt{h}}{1-\nu} \tag{2.9-1}$$

式中，C 为与分析过程中引个的假定条件有关的常数；E 为弹性模量；V_V 为发生相变的氧化锆的体积分数；e^t 为相变引起的体积应变；h 为相变区的宽度；ν 为泊松比。上述讨论中假定相变是不可逆的，但是事实上在某些场合，即使相变是可逆的，也可以产生增韧效果。

运用上式进行材料设计的主要困难在于确定区域尺寸结构参数 h。此外，式中的各个参数之间也存在一些相互影响。例如，将氧化锆颗粒引入到高模量基体中可以增大 E 值，但是同时会使相变发生更为困难，h 将有所降低。

氧化锆颗粒的尺寸对于控制应力诱导相变的程度十分重要，颗粒尺寸增加，相变区尺寸增大，但是当颗粒尺寸增大到一定程度，材料制备出来后氧化锆颗粒将不会保持为四方相。在颗粒尺寸与临界尺寸 d_c 相比小得多的情况下，诱发相变所需的临界应力非常高，因此 h 就很小，增韧效果就很有限。随着颗粒尺寸的增大，应力诱导相变变得容易，韧度也相应提高。在所有的颗粒均略小于临界尺寸时，可以获得最大的韧度。氧化锆颗粒的尺寸分布较窄时，可使更多的颗粒发生相变，增韧效果变好。临界尺寸之上的颗粒在受力前就已经发生了相变，参与诱导相变过程的四方相氧化锆的颗粒数量减少。

热力学计算表明，相变的程度会随着过冷量的增大而加剧。这意味着在低温下相变应力将会降低，相应地相变区的尺寸会变大。因此可以得出结论：随温度降低，相变增韧的材料的断裂韧度会增大。但是由于在某一温度以下将不能继续保持四方相的存在，因此断裂韧度将出现一个最大值。氧化锆中的溶质可以用来控制过冷量，因为溶质可以降低正常（无约束情况）的相变温度。因此，在一个确定的温度下，加入溶质就会减少过冷量，削弱增韧效果。但是对于一个确定的颗粒尺寸水平，加入溶质的好处是使得在更低的温度下四方相能够稳定存在，有助于在低温下取得较好的增韧效果。

尽管增大相变区域尺寸有利于增韧，但是相变区域也存在一个极限尺寸，超过该极限时，韧度反而会降低。例如，如果临界相变应力降低到某一值，使整个试样内部都发生了应力诱导相变，那么相变区域将不再受到约束，即相变区不再受到残余压应力的作用，裂纹闭合的力将不存在。提高韧度需要降低诱导相变所需的应力，但同时这一应力也限制了最大强度。如果施加的应力接近相变应力，整个试样都发生相变，韧度和强度被限制在如图 2.9-7 所示的阴影区域内。

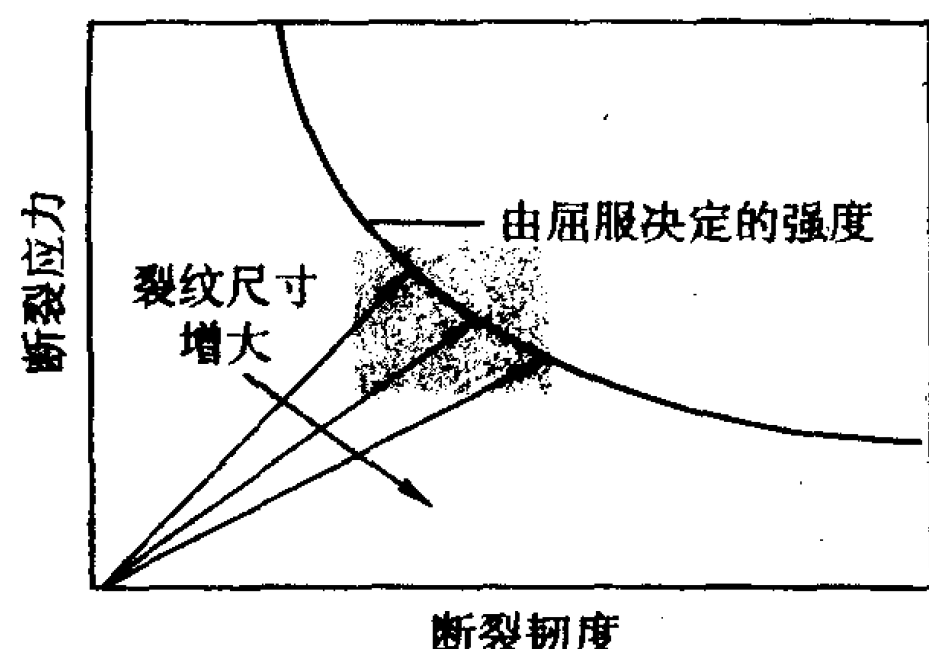


图 2.9-7　相变增韧陶瓷的断裂韧度由相变应力控制，但是阴影区域的强度将取决于裂纹尺寸和 R 曲线的形状

(2) 微裂纹增韧

应力诱导微开裂会导致裂纹尖端的屏蔽效应，称为微裂纹增韧，存在局部残余应力的陶瓷被认为有能力产生微开裂。微裂纹增韧机制尽管在三十多年前已经提出，并且许多材料的增韧效果在数值上与该模型吻合。然而，最有说服力的证据是两相陶瓷，如 TiB_2 增韧 SiC。微裂纹增韧机制的基本概念如图 2.9-8 所示。微裂纹通常存在于由线胀系数不匹配或相变所致的局部张力区内。微裂纹也有可能沿最小断裂能的路径出现，减缓局部张力。微裂纹的张开伴随着局部张力区体积膨胀，体积膨胀对裂纹的屏蔽效应依赖于过程区的大小和形状。微裂纹还通过降低过程区内的弹性模量，使裂纹尖端前部的微裂纹区应力减小来达到对裂纹屏蔽的效果。与膨胀效应不同，模量效应仅仅依赖于过程区的形状。

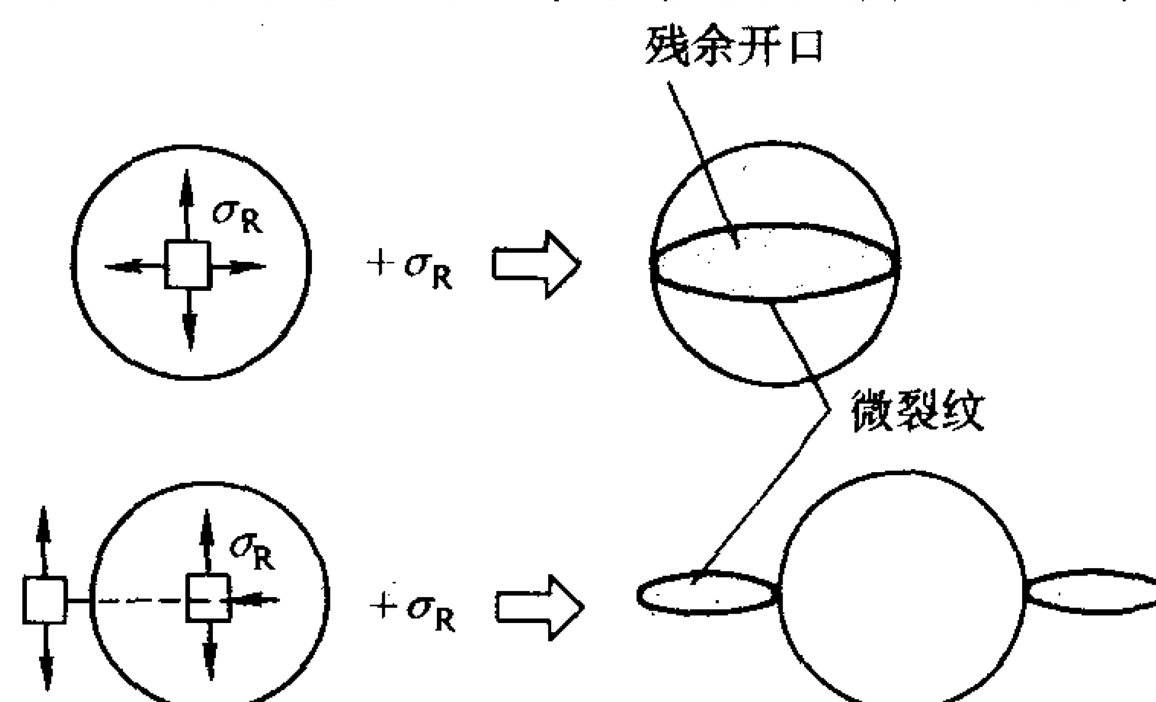


图 2.9-8　微裂纹增韧的基本概念

微裂纹增韧的基本的应力－应变曲线如图 2.9-9 所示。图中曲线所示的滞后显示了微裂纹所致韧度的变化。然而，由于裂纹前端材料已经为主裂纹的扩展提供了开裂的表面，该部分的贡献会因裂纹前端材料性能的降低而有所抵消。产生抵消的全部机制目前尚未全部了解。有时可以简单地从膨胀角度来分析增韧效果，微裂纹增韧所致的最大韧度增量可以写成：

$$\Delta T_{max} = \frac{CEe^M \sqrt{h}}{1-\nu} \tag{2.9-2}$$

式中，e^M 为微开裂过程相关的区域体积应变。e^M 的值取决于微开裂过程的细节，但是实验发现它通常低于典型的相变应变量。因此，一般认为微裂纹增韧的效果不如相变增韧。

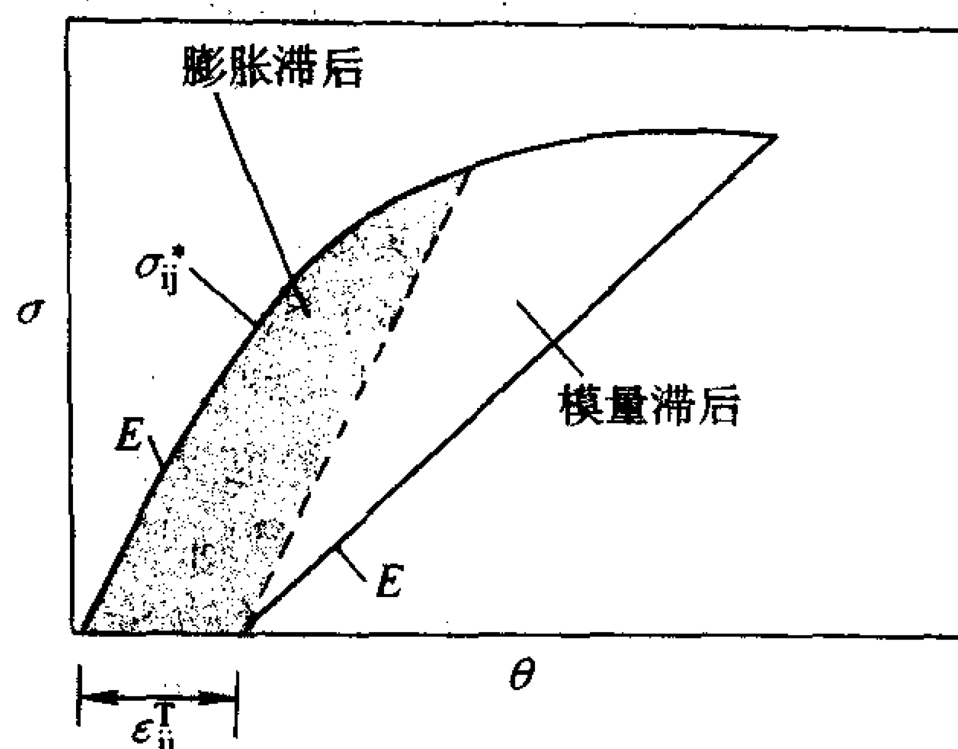


图 2.9-9　微裂纹增韧的应力－应变曲线

1.3　裂纹桥接机制

讨论裂纹尖端相互作用时曾指出，裂纹可以绕过障碍物并使障碍物维持原状。这样障碍物就在裂纹尖端的后面成为联系裂纹两个劈裂面的纽带，因障碍物的作用类似桥梁，称这种现象为裂纹桥接。裂纹桥接和过程区机制都属于裂纹尖端屏蔽作用增韧的范畴。图 2.9-10 给出了一个这样的示意图，该图中同时存在过程区和桥接，其中未被破坏的粒子起到了桥接裂纹的作用。

裂纹桥接通常可以分为两种类型：延性和脆性。延性桥接一般指金属增强陶瓷，其中金属的高韧度和延展性使金属成为连接劈裂面的介质，塑性能量耗散方式提高了材料的韧度。如果桥接材料是脆性的，桥的韧度类似于非桥接材料

(基体材料)，桥接现象的出现就比较微妙了，往往依赖于显微尺度上的残余应力或弱界面。热膨胀失配或各向异性所致的比较大的残余应力可以扩展局部裂纹，从而使桥接在裂纹后部存在。当桥接在裂纹尾流区最终失效时，能量以声波的形式耗散掉，从而起到了增韧的效果。对于弱界面的情形，低断裂能界面（或晶界）可以使裂纹沿这些弱界面扩展，从而使得桥接得以存在。当裂纹继续延长时，产生进一步的剥离（debonding)，最终，桥接材料失效。桥接材料失效的方式要么是在桥接材料一端剥离，要么是桥接材料断裂。桥接材料断裂后，可能沿剥离面发生摩擦滑动。这样裂纹扩展过程中的能量耗散包括界面解离能、断裂时的声波能、拔出时的摩擦能。所有这些贡献构成了脆性桥接的断裂阻力。

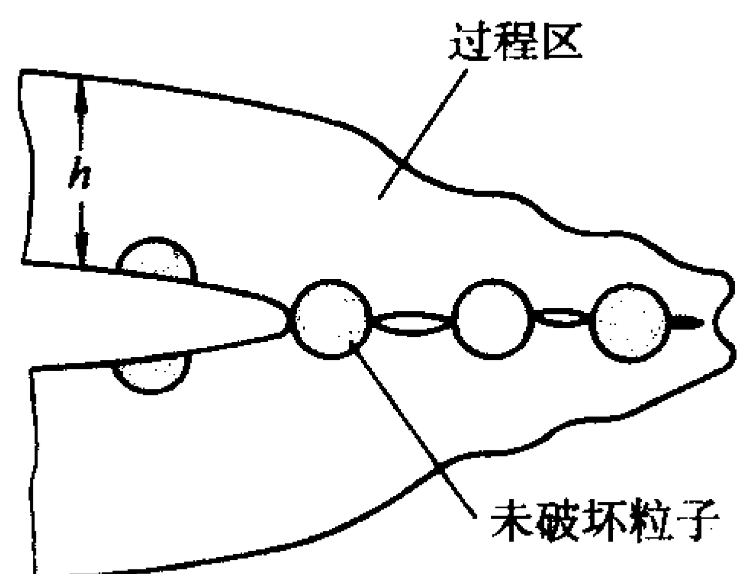


图 2.9-10 裂纹尖端屏蔽作用：过程区机制和桥接机制

2 颗粒弥散增强陶瓷复合材料的实践

2.1 非相变颗粒弥散增强复合陶瓷

非相变弥散颗粒增强复合陶瓷包括的体系比较多，详细介绍可以参考相关文献，这里仅仅介绍几种比较典型的体系，分为两大类：第一类是基体为氧化物的体系；第二类是基体和增强体都为非氧化物的体系。这两类材料的增韧效果不仅与增强体含量有关，而且与粒度大小、形态等因素密切相关。

弥散 SiC 颗粒增强 Al_2O_3 复合陶瓷受到广泛关注。Nakahira 等的研究结果表明，SiC 含量增加时，复合陶瓷断裂韧度的最大增幅约 40%；当热压温度从 1 600℃增加至 1 800℃时，最大断裂韧度逐渐下降；SiC 粒径为 2 μm 时，取得最大断裂韧度的 SiC 体积分数 φ 从 0.1 一直到不低于 0.4。对于 8 μm的 SiC 颗粒，复合陶瓷的韧度增加少些，最大值是在当 φ 为 0.1 时，断裂韧度增加约 25%；热压温度升高，断裂韧性同样下降，φ 为 0.03，1 800℃时，韧度下降约 25%。

对于 Al_2O_3 - SiC 体系，Yasuoka 等也发现，当 SiC 含量 φ 为 0.3 时，断裂韧度增加约 40%，并且断裂韧度随 SiC 粒径增加而下降。当 φ 为 0.1 时，4 μm 粒径的 SiC 使断裂韧度增加约 20%；而 0.4 μm 的 SiC 则使断裂韧度增加约 35%，当 SiC 粒径高达 8 μm 时，粒径增加的负面影响因素已经使 SiC 对于复合陶瓷断裂韧度没有任何改善。但是另一方面，当 Al_2O_3 的粒径从不到 1 μm 增加到大于 2 μm 时，断裂韧度增加约 15%，增幅与粒径的平方根成线性关系。Thompson 等发现韧度增加仅在他们实验所用 SiC 含量的上限（SiC 含量为 20%，体积分数）时出现，并且增幅仅有 10%。Zhang 等发现，当 SiC 添加量最大（24%，体积分数），粒径分别为 2.5 μm、0.2 μm、0.05 μm 时，复合陶瓷对应的断裂韧度分别从增加 42%、增加 3%到减少 6%。

另一个非氧化物弥散颗粒增强氧化物基体的例子是 Al_2O_3 - TiC 体系，该复合陶瓷已在切割工具和耐磨件方面长期应用。作为刀具材料，自 20 世纪 60 年代末就已出现，其切削速度大大超过硬质合金刀具，由于它的高硬度和耐热性，可在 500 ~ 700 m/min 速度下进行切削，并可以加工高硬材料。我国生产的牌号有 M16、SG3、SG4 和 AG2 等，后两种牌号还含有 WC 的成分。虽然广泛评价该体系的力学性能之前，Al_2O_3 - TiC 复合陶瓷就已经商业化，许多研发工作在商业领域进行，但还是有部分断裂韧度的信息。Wahi 和 Ilschner 发现当粒径约为 1 μm 的 TiC 含量从 0 增加到 35% 时，使用单边切口梁法测定的断裂韧度从 4.1 $MPa\cdot m^{1/2}$ 增加至 6.7 $MPa\cdot m^{1/2}$，采用压痕法测定的断裂韧度从 4.6 $MPa\cdot m^{1/2}$ 增加到 5 $MPa\cdot m^{1/2}$。Yasuoka 等提供了部分 TiC 粒度对断裂韧度影响的数据：对于含量为 10%（体积分数）的 TiC，粒径为 0.5 μm 和 13 μm 的情况，完全没有起到增韧的效果；当粒径为 5 μm 时，断裂韧度提高了约 20%。

对于非氧化物颗粒复合陶瓷的情形，首先介绍弥散 SiC 颗粒增强 Si_3N_4 基复合陶瓷。Lange 的结果表明复合陶瓷的断裂韧度随 SiC 粒度的增加而提高。仅当 SiC 粒径为 32 μm 时，在体积含量 φ 为 0.1 ~ 0.2 的情况下，复合材料的断裂韧度随 SiC 含量增加而增加，当含量继续增加时，断裂韧度又呈下降趋势。Sawaguchi 等也研究了该体系，使用的是 CVD 混合粉末，烧结助剂为 Al_2O_3 + Y_2O_3。热压后 Si_3N_4 粒径约为 0.5 μm，SiC 粒径约为 50 ~ 100 nm，并且许多 SiC 位于 Si_3N_4 晶粒内部。制备的复合陶瓷的断裂韧度中等，最大值在 SiC 体积分数 φ 为 0.1 时取得。相对 Tanaka 等的结果，材料中 SiC 粒径非常小是复合陶瓷断裂韧度没有下降的原因。

另外两个关注比较多的体系是 SiC - TiC 和 SiC - TiB_2。对 SiC - TiC 体系的研究表明，当 TiC 含量为 40%（体积分数）左右，断裂韧度达最大值。同时，随 TiC 粒度增加，断裂韧度增加。当 TiB_2 体积分数约为 0.25 ~ 0.4 时，SiC - TiB_2 体系的断裂韧度达最大值。Cho 等报道，Al_2O_3 和 Y_2O_3 为烧结助剂，热压烧结的 SiC - 50%（质量分数）TiB_2 的断裂韧度为 4.5 $MPa\cdot m^{1/2}$，退火后断裂韧度增加至 7.5 $MPa\cdot m^{1/2}$。退火后的复合陶瓷 SiC 和 TiB_2 相均有所粗化，SiC 晶粒发生 $\alpha\rightarrow\beta$ 相变，变成长柱状。断裂韧度增加主要是由于裂纹桥接和裂纹偏转。对于 SiC - TiC 体系和 SiC - TiB_2 更为详尽的介绍可参考本篇第 5 章 1.4.1 和 1.4.2 节。

除上述几种体系以外，还有几种体系的复合陶瓷的断裂韧度表现出较强的粒度依赖性。Bellosi 等将约 7 μm 的 TiN 颗粒加入到 Si_3N_4 中，断裂韧度增加约 60%，而加入粒度小于 3 μm 的颗粒，韧度可增加 100%。Nagaoka 等报道，粒度为 4 μm 的 TiN 颗粒加入量为 10%（体积分数）时，Si_3N_4 的断裂韧度最高可达 7.8 $MPa\cdot m^{1/2}$，增韧机制认为是 TiN 颗粒导致的微裂纹增韧。Petrovic 等报道将 40%（体积分数）的 $MoSi_2$ 颗粒加入到 Si_3N_4（+ MgO）中，断裂韧度达最大值，然后韧度又开始下降。加入粒度为 10 μm 的 $MoSi_2$ 韧度最大值大于 8 $MPa\cdot m^{1/2}$，而粒度为 3 μm 的 $MoSi_2$ 韧度最大值仅为 5 $MPa\cdot m^{1/2}$（MgO 含量为 1%，不加入 $MoSi_2$ 的基体断裂韧度约为 4.6 $MPa\cdot m^{1/2}$)。

Sigl 和 Kleebe 报道，将粒度为 3 μm、含量为 20%（体积分数）或 40%（体积分数）的 TiB_2 加入到 B_4C 中，在 C 过量的情况下，断裂韧度可从单相 B_4C 的 2.2 $MPa\cdot m^{1/2}$ 增加到 6 $MPa\cdot m^{1/2}$，C 不过量时，复合陶瓷的断裂韧度仅增加到 3 ~ 3.5 $MPa\cdot m^{1/2}$。过量 C 导致断裂韧度更高的原因是 C 使材料在 TiB_2 - B_4C 晶界处产生了微裂纹。

另一个有趣的体系是 AlN - SiC 体系，该体系可以形成完全的固溶体、AlN 和 SiC 两相混合物或是固体、AlN 和 SiC 的三相混合物，取决于制备条件。Landon 和 Thevenoat 报道，在比较宽的组成范围内，断裂韧度相差不大。α - SiC 含量为 45% ~ 90%（质量分数）时，韧度大致为 (5.2 ± 0.3) $MPa\cdot m^{1/2}$，β - SiC 含量为 45% ~ 80%（质量分数）时，韧度值为 (4.7 ± 0.2) $MPa\cdot m^{1/2}$。Li 和 Watanabe 报道，AlN 含量为 10%

（质量分数）时，韧度从单相 SiC 的 3.6 $MPa\cdot m^{1/2}$ 增加至约 4.6 $MPa\cdot m^{1/2}$。Pan 等研究了 AlN 弥散的 SiC 基颗粒复合材料的力学性能和显微结构。在 1 950℃、40 MPa 下将 SiC－AlN 混合物热压，得到了 SiC－AlN 颗粒复合材料。较大粒径的 AlN 分散在较小粒径的 SiC 基体中。显微结构分析显示，在 SiC 颗粒的表面形成了一层 SiC－AlN 固溶体。材料的断裂韧度较单相 SiC 材料有显著提高。增韧机制被认为是由于 SiC 和 AlN 之间的残余应力而引起的裂纹偏转。Tangen 等采用 $Al_2O_3-Y_2O_3$（2%，质量分数）为烧结助剂在1 870℃下无压烧结制备了 AlN 基的 SiC－AlN（0%～30% SiC，体积分数）复合材料。分析显示，1 870℃时，SiC 在 AlN 内的溶解度为 10%～15%（体积分数）。当 SiC 含量高于 10%（体积分数）时，烧结形成的是颗粒复合材料，SiC 颗粒在 AlN 晶界中作为钉扎中心，限制了 AlN 的晶粒生长。当 SiC 含量小于 10%（体积分数）时，由于形成了 SiC－AlN 固溶体，材料的抗弯强度和断裂韧度均有所下降。但是当 SiC 含量达 20%（体积分数）时，材料的抗弯强度和断裂韧度均显著增加。材料增韧的机理为 AlN 和 SiC 之间的线胀系数和弹性模量失配引起的残余应力增韧。对 SiC－AlN 体系更为详尽的介绍参见本篇第 5 章 1.4.4 节。

有些情况下非常少的颗粒添加到基体中，也可以产生比较显著的效果，特别是弥散颗粒粒度较细的情况。如有些研究将粒度非常细的 SiC（纳米尺度）加入到 Al_2O_3 和 Si_3N_4 基体中，取得了一定的增韧效果。Hwang 和 Niihara 将 1%～5%（体积分数）的亚微米 β－SiC 加入到 $BaTiO_3$ 中，相对未加入 SiC 的材料，断裂韧度提高约 20%～25%，同时粒度降低 2/3 以上。Sasaki 等将 5%（体积分数）的纳米 β－SiC 加入到 Si_3N_4 中，断裂韧度从约 4.1 $MPa\cdot m^{1/2}$ 提高至 6.1 $MPa\cdot m^{1/2}$，增加约 50%。但是当添加量增至 20%（体积分数）时，断裂韧度又回到不添加 SiC 的水平。

对于非相变弥散颗粒增强复合陶瓷，有两个特点。首先，有几种体系的断裂韧度对粒度表现出依赖性。断裂韧度通常随粒度增加而升高，至少存在一个最优化粒度。粒度非常细的颗粒可能扩展大颗粒的作用，但不止如此，有时还有其他作用。其次，没有证据表明弥散颗粒由于线胀系数与基体不同所致的应变决定其增韧效果。SiC 和 TiC 的线胀系数低于 Al_2O_3，两种颗粒对于 Al_2O_3 有明显的增韧作用；SiC 和 TiC 线膨胀系数高于 Si_3N_4，TiB_2 的线胀系数高于 SiC，也有明显的增韧效果。如同 TiB_2－SiC 的情形，微裂纹增韧有可能是许多体系增韧的机制。

鉴于 SiC 在非相变弥散颗粒增强陶瓷中的重要作用，表 2.9-1 总结了比较常见的含 SiC 复合陶瓷的力学性质。

表 2.9-1 常见的含 SiC 复合陶瓷的力学性质

材料组成	强度 /MPa	断裂韧性 /$MPa\cdot m^{1/2}$
SiC－25%（质量分数）TiC	580	6.5
SiC－TiB_2	—	6.0
SiC－15%（体积分数）ZrB_2	560	6.5
SiC－Si_3N_4	930	7
Al_2O_3－25%（体积分数）SiC	1 000	—
SiC－85% AlN	476	3.7
Y－TZP－20%SiC	1 050	8.0
莫来石－ZrO_2－SiC	500	6.1
33%SiC－33%TiC－33%TiB_2	970	5.9
Al_2O_3－γ－AlON－20%（体积分数）SiC	730	4.1

2.2 金属颗粒和金属间化合物颗粒增强陶瓷复合材料

目前已有多种金属颗粒或金属间化合物引入到陶瓷、玻璃中，常见的如 Al、Ag、Fe、Ni、Mo、NiAl、FeAl、W 等，如山东大学已经开发出了 FeAl 金属间化合物增强 Al_2O_3 陶瓷刀具。在这类颗粒增强陶瓷复合材料中，除粒度分布状况、分散情况等影响因素以外，比较重要的影响因素是颗粒与基体之间的结合程度。例如，氧化物基体中，金属颗粒表面的氧化程度影响颗粒和基体之间的结合程度。Krstic 等将部分氧化的 Al、Ni（粒度为 100～200 μm）加入到氧化硅玻璃中，当加入体积分数为 0.2 时，断裂韧度从不到 1 $MPa\cdot m^{1/2}$ 提高到大于 6 $MPa\cdot m^{1/2}$。在裂纹尾流区的延性断裂增韧需要基体和金属颗粒的热应力最小，基体和颗粒之间的结合好。断裂韧度测试发现，当基体线胀系数比颗粒小时，冷却颗粒收缩，在基体和颗粒之间留下空隙，导致裂纹弓形化。当基体线胀系数比金属颗粒大，并且基体和金属结合较弱时，也会在基体和颗粒之间留下空隙，导致裂纹弓形化。线胀系数匹配，但弹性模量不匹配的情况下，由于应力集中，裂纹扩展过颗粒较尖锐的部分。

Tuan 和 Brook 通过在还原气氛下烧结 Al_2O_3 和细颗粒 NiO 的混合物，制备了 Al_2O_3－Ni 复合材料。当 Ni 体积分数从 0.01 增加到 0.25，烧结温度从 1 600℃升高到 1 700℃时，Ni 颗粒直径从约 0.4 μm 增加到 2～3.3 μm。随 Ni 体积分数和直径增加，复合材料的断裂韧度增加，其中 40%～80% 的增加可以归因于裂纹尾流区的塑性桥接。Tuan 和 Brook 观察到 Ni 表面存在残余氧，烧结温度升高，可以使烧结后的复合材料产生更大的残余应力，从而起到更好的增韧效果。

Bravel 等将 $Ni(NO_3)_2$ 将加入到铝溶胶中，然后将获得的粉末热压烧结，获得了 Ni 颗粒直径为 20～50 nm 的 Al_2O_3－Ni 复合材料。当 Ni 含量从 10%（质量分数）增加到 50%（质量分数）后，Ni 颗粒直径变化不是很大，但是细颗粒量增加。尽管 Ni 含量增加降低了复合材料的弹性模量，增加了气孔率，但是断裂韧度却大幅度提高。当 Ni 从 0%（质量分数）增加到 50%（质量分数）时，断裂韧度从 3～4 $MPa\cdot m^{1/2}$ 增加到 8.3 $MPa\cdot m^{1/2}$。

Flinn 等认为 Al 直接氧化制备的 Al_2O_3－Al 复合材料的增韧机制是裂纹尾流区的延性桥接，Ashby 等的模型可用来指导该材料增韧，但是金属硬化、金属从基体上的解离、塑性延伸的程度三个因素需要进一步研究。Rice 等认为需要考虑分散相的位置及其与金属在复合材料中的断裂模式之间的关系，有些结论需要结合金属究竟是在基体的晶粒中还是在晶界处，金属的位置仅仅影响断裂后是穿晶断裂还是沿晶断裂的程度。

Jessen 和 Lewis 研究了单边切口梁实验中，分散在玻璃基体中的球形 Fe－Ni－Co 合金颗粒同裂纹作用的程度。实样采用两种方式制备，一种形式是整个试样含有金属相的体积比分别是 0、0.1、0.25；另外一种形式是制备的试样不同的截面金属相含量不同。结果显示，裂纹首先扩展过的层决定试样的韧度测量值。裂纹首先扩展过的层如果是玻璃（没有金属相），即使随后的层是含金属相的层，测得的试样韧度值还是纯玻璃的韧度值。另一方面，如果裂纹首先扩展过的层是含金属相的层，则韧性测量值总是反映第一个该层的韧度，不管随后的层是什么性质。对于裂纹首先扩展过的层是金属相含量分别为 0.1 和 0.25 的情况，不管随后的层是什么性质，试样韧度分别约为 1.7 $MPa\cdot m^{1/2}$ 和 2.4 $MPa\cdot m^{1/2}$。也就是说，裂纹首先扩展过的材料性质决定了随后的裂纹行为。

Yun 和 Choi 发现，W 体积分数为 0～0.2 的 Al_2O_3－W 复合材料（其中 W 颗粒多数小于 1 μm）的断裂韧度从约 1.8 $MPa\cdot m^{1/2}$ 增加到约 2.4 $MPa\cdot m^{1/2}$，但是强度却从约 230 MPa 降低到约 200 MPa。

Nawa等将Mo粉（0.2～1 μm）同粒度相当的TZP或Al_2O_3粉末混合后热压烧结，得到了含纳米Mo颗粒的3Y－TZP－Mo复合材料和Al_2O_3－Mo复合材料。Mo含量为5%（体积分数），原料为γ－Al_2O_3的Al_2O_3－Mo复合材料的基体为α－Al_2O_3，基体晶粒长大很多，Al_2O_3粒度达8～9 μm，有些长柱状晶粒长度可达15 μm。尽管如此，由于在Al_2O_3晶粒四周存在MoO_2和Mo层，产生很多裂纹和分叉，使断裂韧度增加到约7.1 MPa·$m^{1/2}$。使用α－Al_2O_3的复合材料Al_2O_3晶粒要小很多（约0.5～3 μm），有很多纳米Mo颗粒位于Al_2O_3晶粒内部（Mo抑制了Al_2O_3晶粒的长大），同时还有些粒度大于1 μm的Mo颗粒位于晶界处。随热压温度升高，Al_2O_3晶粒和Mo颗粒均变大。在所研究的Mo体积分数范围内（0%～20%，体积分数），断裂韧度、Al_2O_3晶粒和Mo颗粒尺寸随Mo体积分数和热压温度升高而增加，但是强度的趋势恰恰相反。尽管氧化铝的断裂模式随晶粒变大由沿晶断裂向穿晶断裂转变，但是Al_2O_3－Mo复合材料的断裂模式是以穿晶断裂为主，即使在晶粒很细时也以穿晶断裂为主。

Nawa等对3Y－TZP－Mo复合材料的研究表明，Mo体积分数小于0.3时，在亚微米TZP晶粒间存在Mo颗粒，但是当Mo颗粒变得更细时（≤10 nm），晶内Mo颗粒增加，同时晶粒间的Mo颗粒变得更长、更大，有些连接起来。Mo体积分数为0.5时，断裂韧度高达18 MPa·$m^{1/2}$。

通过将较大颗粒的NiO颗粒同较细的Al_2O_3颗粒混合，或NiO以$Ni(NO_3)_2$的形式加入，然后将混合粉末还原出Ni，最后将粉末热压烧结，Sekino等得到了Al_2O_3－Ni复合材料（Ni体积分数为0～0.2）。两种方法制得的复合材料中的Ni颗粒尺寸分别为约180 nm（晶间型和晶内型各占一半）和100 nm（晶内型较多）。在Ni体积分数为0.2时，韧度分别增加约25%和12%。

Chou等将粒径约为5.5 μm的NiAl金属间化合物加入到Al_2O_3中，加入量从0增加到50%（体积分数）时，对应的断裂韧度从3.7 MPa·$m^{1/2}$增加到9 MPa·$m^{1/2}$。增韧的原因主要是裂纹偏转，NiAl颗粒的拔出和塑性变形也有贡献。Abe等将通过前驱体合成的NiAl－Al_2O_3复合材料表面氧化，获得的材料断裂韧度超过8 MPa·$m^{1/2}$（未氧化的材料的断裂韧度为5～6 MPa·$m^{1/2}$）。复合材料表面的NiAl经氧化变为$NiAl_2O_4$，使表面层产生的残余压应力对裂纹扩展起到了阻止作用。

3 几种颗粒弥散增强复合陶瓷的典型应用

颗粒弥散增强复合陶瓷由于其优异的性能，在许多领域中有着广泛的应用，如TiB_2/B_4C、TiB_2/SiC、TiB_2/Al_2O_3可以用作装甲防护材料，SiC－AlN系复合材料可用来吸收微波，ZTA（zirconia toughened alumina）和Al_2O_3－TiC、Si_3N_4－TiC等复合陶瓷广泛用作刀具材料。鉴于刀具材料在工业生产中的重要性，这里对几种颗粒弥散增强复合陶瓷体系在刀具材料领域的应用状况及材料特性做一简单介绍，更为详细的介绍和应用指南可参阅有关专著。

颗粒弥散增强复合陶瓷作为刀具材料的体系主要有ZTA、Al_2O_3－TiC（某些还含有金属相）、Si_3N_4－TiC、TiB_2－Al_2O_3、TiC－TiB_2－Al_2O_3。

ZTA即是用氧化锆增韧的氧化铝陶瓷。相对于单相氧化铝刀具，在高速面铣削中，ZTA陶瓷刀具表现出高得多的抗凹抗耐磨性。在镞制方面，表现出更为优良的耐磨性。表2.9-2列出了典型的ZTA刀具的性能。

表2.9-2 典型ZTA刀具的性能

成分	相对密度/%	硬度/GPa	断裂韧度/MPa·$m^{1/2}$
α－Al_2O_3	93.3	13.9	7.0
α－Al_2O_3＋14%（质量分数）Ca＋PSZ	94.5	13.8	11.5
α－Al_2O_3＋14%（质量分数）Ca＋PSZ＋1%（质量分数）MgO	95.7	15.25	14.7
α－Al_2O_3＋14%（质量分数）Y－PSZ	96.0	14.00	13.3
α－Al_2O_3＋21%（质量分数）Y－PSZ	97.5	14.25	14.4
α－Al_2O_3＋14%（质量分数）Y－PSZ＋1%（质量分数）MgO	98.4	15.44	15.2

Al_2O_3－TiC复合陶瓷刀具出现于20世纪60年代末，与单相氧化铝刀具材料相比，Al_2O_3－TiC复合陶瓷更为致密，晶粒更细，有更高的硬度、强度、韧度和耐磨性，具有更高的抗冲击性能和热硬性，可在500～700 m/min速度下进行切削，并可以加工高硬材料。表2.9-3列举了一些Al_2O_3－TiC系刀具的性能。

表2.9-3 国内外某些Al_2O_3－TiC系陶瓷刀片的牌号、成分、主要性能

牌号	成分	制备方法	硬度HRA	抗弯强度/MPa	制造商
SG4	Al_2O_3－（W，Ti）C	热压	94.7～95.3	790	山东工业大学
LT35	Al_2O_3－TiC＋金属	热压	93.5～94.5	880	山东工业大学
LT35	Al_2O_3－TiC＋金属	热压	93.7～94.8	980	山东工业大学
AG2	Al_2O_3－TiC＋金属	热压	93.5～95.0	790	冷水江陶瓷工具厂
T2	Al_2O_3－TiC＋ZrO_2	热压	HR15N≥90～100	900～1 000	成都工具研究所
AT6	Al_2O_3－TiC＋金属	热压	93.5～94.5	880～930	济南冶金科研所
CC650	Al_2O_3－Ti（C，N）	热压			瑞典Sandvik公司

编写：董绍明（中国科学院上海硅酸盐研究所）
张翔宇（中国科学院上海硅酸盐研究所）

参 考 文 献

1 Schneider J, Frey F, Johnson N, Laschke K. Structure Refinement of β - Si_3N_4 at Temperature up to 1360℃ by X - ray Powder Investigation. Zei Für Krist, 1994, **209** (4): 328 ~ 333

2 Ching W Y, Lizhi Ouyang, Julian D Gale. Full ab initio Geometry Optimization of all Known Crystalline Phases of Si_3N_4. Phys Rev B, 2000, **61** (13): 8696 ~ 8700

3 Toraya H. Crystal structure Refinement of α - Si_3N_4 using Synchrotron Radiation Powder Diffraction Data: Unbiased Refinement Strategy. J Applied Crystallogr, 2000, **33**: 95 ~ 102

4 Zerr A, Miehe G, Serghiou G, Schwarz M, Kroke E, Riedel R, Fueb H, Kroll P, Boehlor R. Synthesis of Cubic Silicon Nitride. Nature, 1999, **400**: 340 ~ 342

5 Mo S D, Ougang L, Ching W Y, Tanaka I, Kogama Y, Riedel R. Interesting Physical Properties of the New Spinel Phase of Si_3N_4 and C_3N_4. Phys Rev Lett, 1999, **83** (24): 5046 ~ 5049

6 Soignard E, Somayazulu M, Dong J, Sankey O F, McMillian P. F. High Pressure - High Temperature Synthesis and Elasticity of the Cubic Nitride Spinel γ - Si_3N_4. J Phys Condens Matter, 2001, **13**: 557 ~ 563

7 殷声. 现代陶瓷及其应用. 北京: 北京科学技术出版社, 1990

8 李世普. 特种陶瓷工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990

9 金志浩, 高积强, 乔冠军. 工程陶瓷材料. 西安: 西安交通大学出版社, 2000

10 段继光. 工程陶瓷技术. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1994

11 王零森. 特种陶瓷. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000

12 江东亮. 精细陶瓷材料. 北京: 中国物资出版社, 2000

13 池跃章. 影响氮化硅制品显微结构及性能的因素. 陶瓷工程, 1997, **31** (4): 12 ~ 14, 43

14 李亚伟, 张忻, 田海兵, 刘俊虎, 李楠. 硅粉直接氮化反应合成氮化硅研究. 硅酸盐通报, 2000, **1**: 30 ~ 34

15 刘建华, 张桂彩, 沈卫平. 二次氮化连续生产 Si_3N_4 粉工艺因素研究. 耐火材料, 1996, **30** (1): 20 ~ 22, 32

16 Jong B W, Slavens G J, Traut D E. Synthesis of silicon and silicon nitride powders by vapor pahse reactions. J Mater Sci, 1992, **27** (22): 6086 ~ 6090

17 庄又青, 望俭, 李文超. 碳热还原法合成 α - Si_3N_4 粉料研究. 硅酸盐通报, 1990, **9** (5): 16 ~ 19

18 何旭初, 丘泰, 李梅, 龚亦农. 活性 Si_3N_4 粉末的研制. 火花塞和特种陶瓷, 1995, **2**: 23 ~ 25, 29

19 丘泰, 徐洁, 龚亦农, 李远强. 碳热还原法合成 Si_3N_4 的研究. 硅酸盐通报, 1995, **23** (5): 14 ~ 19

20 李应泉, 廖际常, 邓朝权, 王志, 宣林杰, 张仁歧. 二氧化硅碳还原法制取 Si_3N_4 粉的研究. 稀有金属材料与工程, 1994, **23** (1): 40 ~ 49

21 刘学辉, 廖际常, 张仁歧, 李应泉, 邓朝权, 王志, 宣林杰. 还原氮化法制取 Si_3N_4 粉末相的研究. 稀有金属材料与工程, 1990, **1**: 11 ~ 16

22 Durhan S J P, Shanker K, Drew R A L. Carbothermal synthesis of silicon nitride - effect of reaction conditions. J Am Ceram Soc, 1991, **74** (1): 31

23 Wada H, Wang L. Effect of gas phases on SiC and Si_3N_4 formation from SiO_2. J Mater Sci, 1992, **27** (6): 1528 ~ 1536

24 Miroslav Hnatko, Dušan Galusek, Pavol šajgalík. Low - cost preparation of Si_3N_4 - SiC micro/nano composites by in - situ carbothermal reduction of silica in silicon nitride matrix. J Euro Ceram Soc, 2004, **24** (2): 189 ~ 195

25 丘泰, 何旭初, 徐洁, 李远强. 碳热还原合成 Si_3N_4 粉工艺中的热力学初探. 硅酸盐学报, 1995, **23** (5): 539 ~ 544

26 李虹, 黄莉萍, 蒋薪. 碳热还原法制备氮化硅粉体的反应过程分析. 无机材料学报, 1996, **11** (2): 241 ~ 246

27 盛连根, 罗新宇, 庄汉锐, 李文兰, 符锡仁. 溶胶-凝胶碳热法制备超细粉的研究. 无机材料学报, 1993, **8** (4): 483 ~ 487

28 张德, 阮丽梅. 用天然石英合成氮化硅的研究. 非金属矿, 2001, **24**: 35 ~ 36, 49

29 王华, 戴永年, 郭森魁, 张国靖. 用稻壳合成氮化硅超微粉的最佳条件实验研究. 昆明理工大学学报, 1996, **12** (6): 26 ~ 31

30 王华, 戴永年. 用稻壳合成氮化硅超微粉的反应动力学特性. 耐火材料, 1996, **30** (2): 77 ~ 79, 87

31 Ping Yang, Hoong - Kun Fun, Lsmail Ab Rahma, Mohd Ldiris Saleh. Two Phase Refinements of the Structures of α - Si_3N_4 and α - Si_3N_4, Made from Rice Husk by Rietveld Analysis. Ceramics International, 1995, **21** (2): 137 ~ 142

32 李瑛, 刘灵清, 窦士学. 由稻壳制备氮化硅的动力学研究. 无机材料学报, 1991, **6** (1): 45 ~ 52

33 Halil Arik. Synthesis of Si_3N_4 by the carbo - thermal reduction and nitridation of diatomite. J Euro Ceram Soc, 2003, **23** (12): 2005 ~ 2014

34 Ekelund M, Forslurd B. Carbothermal preparation of silicon nitride: influence of starting material and synthesis parameters. J Am Ceram Soc, 1992, **75** (31): 532 ~ 539

35 Andrzej Pawelec, Beata Strojek, Grzegorz Weisbrod, S - Awomir Podsiadlo. Preparation of silicon nitride powder from silica and ammonia. Ceramics International. 2002, **28** (5): 495 ~ 501

36 李文超, 庄又青, 孙贵如. 稀土对 SiO_2 碳热还原法制备 Si_3N_4 机理研究. 中国稀土学报, 1996, **14** (2): 128 ~ 132

37 Rasit Koc, Swaroop Kaza. Synthesis of α - Si_3N_4 from carbon coated silica by carbothermal reduction and nitridation. J Eur Ceram Soc, 1998, **18** (10), 1471 ~ 1474

38 刘艳生, 王金玉, 张克 (金宏). 气相反应法合成超细粉末过程中的工艺和晶型的研究. 无机材料学报, 1994, **9** (4): 298 ~ 302

39 李晔, 刘艳生, 王全玉, 张克铵. G - G 法合成氮化硅粉末及晶须的性能研究. 化学通报, 1995, **4**: 24 ~ 27

40 朱宏杰, 李春忠, 陈红, 胡黎明. 化学气相沉积制备 Si_3N_4 超细粉末. 无机材料学报, 1995, **10** (1): 43 ~ 48

41 张克 (金宏), 邓宗武, 袁正, 来月英, 吴华武, 徐功骅. $SiCl_4$ 氨解法制备高纯度的 Si_3N_4 粉末的研究. 无机材料学报, 1995, **10** (1): 37 ~ 42

42 段继光．工程陶瓷技术．长沙：湖南科学技术出版社，1994

43 王全玉，张克铵，安健，刘艳生．L－G合成微细氮化硅粉和晶须．硅酸盐通报，1994，4：8～12，36

44 江会平，陆逸．用聚合物裂解制造 Si_3N_4 或 Si_3N_4－SiC 陶瓷材料．宇航材料工艺，1994，1：10～13

45 王卫乡，刘颂豪，李道火，刘宗才．激光CVD纳米氮化硅的制备工艺研究．应用激光，1995，15（3）：97～99，126

46 王卫乡，刘颂豪，李道火，刘宗才．理想化学计量纳米氮化硅的制备．无机材料学报，1996，11（3）：448～452

47 韩理，马连喜，于威，傅广生．激光等离子体化学反应合成SiC、Si_3N_4．河北大学学报，1995，15（1）：18～23

48 张其土，肖涤凡．激光驱动气相反应制备纳米级 Si_3N_4 超细粉末，现代技术陶瓷，1994，3：19～22

49 许宇庆，张其土．激光诱导化学气相沉积制备SiC、超细粉末．硅酸盐通报，1992，4：51～55

50 曹茂盛，邓启刚，杨秀红．激光法气相合成 Si_3N_4 超细粉反应机理的研究．齐齐哈尔师范学院学报，1993，13（1）：10～13

51 曹茂盛，翟英，刘兵，秦世明．气相合成 Si_3N_4 超细粉的工艺研究．齐齐哈尔师范学院学报，1990，10（4）：30～33

52 曹茂盛，姜春生，段晓丹．激光法气相合成 Si_3N_4 超细粉的机理和工艺研究．齐齐哈尔师范学院学报，1990，6（8）：42～46

53 Frank Einar Kruis, Wim Oostra, Jan Marijnissen, Joop Schoonman, Brian Scarlett. Particle formation paths in the synthesis of silicon nitride powder in a laser－heated aerosol reactor. J Eur Ceram Soc, 1998, 18 (8): 1025～1036

54 梁勇，姜春生，郑丰，佟百运，李庆华．激法光合成参数对 Si_3N_4 超细粉成分及表征性能的影响．材料科学进展，1990，4（2）：179～182

55 栾松岩，梁维红，朱紫冬，秦汝虎，姜春生，段晓丹．用激光驱动气相反应制备．无机材料学报，1990，5（3）：245～250

56 刘维铭，肖滨．脉冲红外激光诱导合成氮化硅超精细粉末．应用激光，1993，13（5）：221～224

57 高晓云，郭广生，安志棠，张敬畅，贺晓冬，王伟洁，杨福明．超微硅粉的氮化．无机材料学报，1992，7（3）：289～293

58 李士杰，陈根生，陈钰清，丁子上．激光引发化学气相合成 Si_3N_4 超细粉末．微细加工技术，1992，1：43～50

59 李亚利，梁勇等．纳米非晶 Si_3N_4 体粉的晶化及粒子长大行为研究．无机材料学报，1994，9（3）：293～297

60 王善忠，李道火．α－Si_3N_4 纳米粒子的激光法制备及能级结构研究．物理学报，1994，43（4）：627～631

61 左都罗，李道火，夏宇兴，刘宇才，詹合英，郑兆佳，王柱．非晶氮化硅纳米粒子的制备及粒子限制效应．无机材料学报，1994，9（3）：351～358

62 Wang T, Zhang L, Mo C. A study on growth and crystallization behavior of nanostructure amorphase silicon nitride. Nanostru Mater, 1994, 4 (2): 207～213

63 洪若瑜，李洪钟，李春忠等．高频等离子体化学气相沉积法制氮化硅超细粉的工艺研究．化工冶金，1996，17（3）：273～277

64 洪若瑜，李洪钟，李春忠，胡黎明．超细颗粒流态化CVD包覆研究进展及面临的重要课题．自然科学进展，1996，6（3）：276～281

65 洪若瑜，郑国梁，李洪钟．高频等离子体化学气相沉积法制氮化硅的化学平衡计算．化工冶金，1997，18（4）：295～302

66 朱以华，朱宏杰，韩今依，李春忠，胡黎明．Si_3N_4 超微粒的RF－CVD合成及其介电性质．硅酸盐学报，1996，24（3）：278～285

67 Lee H J, Eguchi K, Yoshida T, et al. Preparation of ultrafine silicon nitride, and silicon nitride and silicon carbide mixed powders in a hybrid plasma. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (11): 3356～62

68 Vollath D, Sickafus K E. Synthesis of nanosized ceramic nitride powders by microwave supported plasma reactions. Nonostru Mater, 1993, 2 (5): 451～456

69 Viera G, Andiújar J L, Sharma S N, Bertran E. Nanopowder of silicon nitride produced in radio frequency modulated glow discharges from Si_3H_4 and NH_3. Surface and Coatings Technology, 1998, 100～101: 55～58

70 János Szépvoölgyi, Ilona Mohai. Crystallization of an amorphous silicon nitride powder produced in a radiofrequency thermal plasma. Ceramics International, 1999, 25 (8): 711～715

71 张宝林，庄汉锐，符锡仁．硅粉在高压氮气自蔓延燃烧合成氮化硅．硅酸盐学报，1992，20（3）：241～247

72 张宝林，庄汉锐，符锡仁．硅粉在高压氮气中自蔓延燃烧合成氮化硅的反应机理．无机材料学报，1993，8（4）：433～440

73 Christos C A. Combustion synthesis of silicon nitride－silicon carbide composites. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (11): 3514～3517

74 Skibska M, Szulc A, Mukasyan A S, et al. Microstructural peculiarities of silicon nitride formed by SHS under high nitrogen pressures: part 1 the influence of initial Si particle size distribution on Si_3N_4 SHS morphology. Int J SHS, 1993, 2 (1): 39, 275

75 王华彬，韩杰才，杜善义．氮气压对自蔓延高温合成 Si_3N_4 的影响．硅酸盐学报，2000，28（2）：190～193

76 王华彬，张学忠，韩杰才，杜善义．自蔓延高温合成氮化硅的生长机理．材料科学与工艺，2001，9（1）：64～67

77 Huabin Wang, Jie－Cai Han, Shanyi Du. Effect of nitrogen pressure and oxygen－containing impurities on self－propagating high temperature synthesis of Si_3N_4. J Euro Ceram Soc, 2001, 21 (3): 297～302

78 Cano I G, Pérez Baelo S, Rodríguez M A, de Aza S. Self－propagating high temperature－synthesis of Si_3N_4: role of ammonium salt addition. J Euro Ceram Soc, 2001, 21 (3): 291～295

79 徐协文，刘其城，郑子樵．自蔓延法制备 Si_3N_4 粉时的氮气压力．中南工业大学学报，2003，34（1）：58～62

80 Irene G Cano, Miguel A Rodríguez. Synthesis of α－Silicon nitride by SHS: fiber growth. Scripta Materialia, 2004, Volume 50, Issue 3, 383～386

81 Wenkui Li, Dianying Chen, Baolin Zhang, Hanrui Zhuang, Wenlan Li. The effect of additives on the morphology of combustion synthesized rod－like α－Si_3N_4 crystals. Ceramics International, 2004, Volume 30, Issue 1, 121～123

82 Siegfried Vieth, Marietta Uhlmann, Dietmar Linke, Ulrich Kl-

emm, Dieter Sobek, Floriana - Dana Börner. Effect of surface silanisation on the dry pressing behaviour of silicon nitride powder. J Euro Ceram Soc, 2003, **23**: 1997 ~ 2004

83 Penas O, Zenati R, Dubois J, Fantozzi G. Processing, microstructure, mechanical properties of Si_3N_4 obtained by slip casting and pressureless sintering. Ceramics International 2001, **27**: 591 ~ 596

84 Rodrigo Moreno, Arturo Salomoni, Ivan Stamenkovic, Sonia Mello Castanho. Colloidal filtration of silicon nitride aqueous slips, Part II: slip casting and pressure casting performance. J Euro Ceram Soc, 1999, **19** (1): 49 ~ 59

85 Albano M P, Garrido L B. Processing of concentrated aqueous silicon nitride slips by slipcasting. J Am Ceram Soc, 1998, **81** (4): 837 ~ 844

86 Millán A J, Nieto M I, Moreno R. Aqueous injection moulding of silicon nitride. Journal of the European Ceramic Society, 2000, **20**: 2661 ~ 2666

87 Ding - Fwu Lii. The Effects of Atmosphere on the thermal debinding of injection moulded Si_3N_4 components. Ceramics International, 1998, **24**: 99 ~ 104

88 昝青峰，黄勇，汪长安，佘志勇，崔学民．流延法在 Si_3N_4 块体及 Si_3N_4/BN 层状材料制备中的应用．佛山陶瓷，2001，**11**（11）：6 ~ 9

89 Gutiérrez C A, Moreno R. Tape casting of non - aqueous silicon nitride slips. J Euro Ceram Soc, 2000, **20**: 1527 ~ 1537

90 Bernd Bitterlich, Jürgen G Heinrich. Aqueous tape casting of silicon nitride. J Euro Ceram Soc, 2002, **22**: 2427 ~ 2434

91 Bell, Nelson S, Wang, Liwu, Sigmund, Wolfgang M, Aldinger, Fritz. Temperature induced forming: Application of bridging flocculation to near - net shape production of ceramic parts, Materials Research and Advanced Techniques, 1999, **90** (6): 388

92 周龙捷，黄勇，谢志鹏，杨金龙．包覆和凝胶注模成型对氮化硅陶瓷性能的影响．材料工程，2001，**8**：40 ~ 43

93 Longjie Zhou, Yong Huang, Zhipeng Xie. Andre' Zimmermann, Fritz Aldinger, Preparation of Si_3N_4 ceramics with high strength and high reliability via a processing strategy. J Euro Ceram Soc, 2002, **22**: 1347 ~ 1355

94 许兴利，马利国，代建清，周龙捷，黄勇，谢志鹏．凝胶注模 Si_3N_4 陶瓷的力学性能与显微结构．陶瓷工程，2001，**3**：35 ~ 37

95 周龙捷等．氮化硅材料凝胶注模成型中的放气反应及其对生坯显微结构的影响．材料工程，2000，**7**：30 ~ 33

96 周龙捷，黄勇，谢志鹏，易中周，代建清．凝胶注模成型制备高性能氮化硅陶瓷性能（I）助烧剂包覆氮化硅粉料对材料性能的影响．材料研究学报，2001，**15**（1）：49 ~ 54

97 周龙捷，黄勇，谢志鹏，易中周，代建清．凝胶注模成型制备高性能氮化硅陶瓷（II）冷等静压、粉料氧化处理和气压烧结对材料性能的影响．材料研究学报，2001，**15**（1）：55 ~ 60

98 王红洁，贾书海，王永兰，金志浩．Si_3N_4 陶瓷的凝胶注成型工艺．西安交通大学学报，2001，**35**（4）：403 ~ 406

99 Zhi - Peng Xie, Yi - Bing Cheng, Yong Huang. Formation of silicon nitride bonded silicon carbide by aqueous gelcasting. Materials Science and Engineering, 2003, **A349**: 20 ~ 28

100 刘学健，黄莉萍，古宏晨，徐鑫，符锡仁．氮化硅陶瓷直接凝固注膜成型的凝固动力学．无机材料学报，2000，**15**（5）：862 ~ 866

101 Yun Sung Jung, Ungyu Paik, Cécile Pagnoux, Yeon - Gil Jung. Consolidation of aqueous concentrated silicon nitride suspension by direct coagulation casting. Materials Science and Engineering, 2003, **A342**: 93 ~ 100

102 Byong - Taek Lee, Hai - Doo Kim. Effect of sintering additives on the nitridation behavior of reaction - bonded silicon nitride. Materials Science and Engineering, 2004, **A364**: 126 ~ 131

103 梁金生，梁广川．反应烧结氮化硅陶瓷模具材料的研究．中国陶瓷工业，2000，**7**（3）：9 ~ 11

104 Joo - Sin Lee, Ji - Hun Mun, Byung - Dong Han, Hai - Doo Kim. Effect of β - Si_3N_4 seed particles on the property of sintered reaction - bonded silicon nitride. Ceramics International, 2003, **29** (8): 897 ~ 905

105 Joo - Sin Lee, Ji - Hun Mun, Byung - Dong Han, Hai - Doo Kim, Byoung - Chul Shin and Il - Soo Kim. Effect of raw - Si particle size on the properties of sintered reaction - bonded silicon nitride, Ceramics International, 2004, **30** (6): 965 ~ 976

106 Lee C J, Chae J I, Deug J Kim. Effect of β - Si_3N_4 starting powder size on elongated grain growth in β - Si_3N_4 ceramics. J Euro Ceram Soc, 2000, **20** (14 ~ 15): 2667 ~ 2671

107 徐鑫，黄莉萍，符锡仁．β - Si_3N_4 粉末烧结及其显微结构形成．无机材料学报，2000，**15**（1）：50 ~ 54

108 Xin Xu, Liping Huang, Xuejian Liu, Xiren Fu. Effects of α/β ratio in starting powder on microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics. Ceramics International, 2002, **28** (3): 279 ~ 281

109 Yang Haitao, Gao Ling, Yuan Runzhang, Yang Guotao, Huang Peiyun. Effect of MgO/CeO_2 on pressureless sintering of silicon nitride. Materials Chemistry and Physics, 2001, **69**: 281 ~ 283

110 Gao Ling, Haitao Yang. Pressureless sintering of silicon nitride with Magnesia and Yttria. Materials Chemistry and Physics, 2005, **90** (1): 31 ~ 34

111 Yang Haitao, Gao Ling, Yuan Runzhang, Yang Guotao, Huang Peiyun. Effect of MgO/CeO2 on pressureless sintering of silicon nitride. Materials Chemistry and Physics, 2001, **69**: 281 ~ 283

112 Duan R G, Roebben G, Vleugels J, Van der Biest O. Stability of intergranular phases in hot - pressed Si_3N_4 studied with mechanical spectroscopy and in - situ high - temperature XRD. J Euro Ceram Soc, 2002, **22**: 1897 ~ 1904

113 Costa Oliveiral F A, Tambuyser P, Baxter D J. The microstructure of an yttria - doped hot - pressed silicon nitride. Ceramics International, 2000, **26**: 571 ~ 578

114 Biswas S K, Riley F L. Gas pressure sintering of silicon nitride—current status. Materials Chemistry and Physics, 2001, **67**: 175 ~ 179

115 李文兰，庄汉锐，符锡仁，严东生．以 YAG 为添加剂的气压烧结氮化硅．无机材料学报，1996，**11**（1）：175 ~ 178

116 肖钢，刘曙红．气压烧结——一种大有前途的氮化硅陶瓷制备方法．硬质合金，2001，**18**（3）：187 ~ 192

117 Florence Cluzel Peillon, Francois Thevenot. Grain coarsening in gas pressure sintered silicon nitride. Ceramics International, 2002, **28**: 637 ~ 643

118 Herrmann M, Goeb O. Colour of gas – pressure – sintered silicon nitride ceramics. Part Ⅱ. Thermodynamic considerations. J Eur Ceram Soc, 2001, **21**: 461 ~ 469
119 Mark I Jones, Maria – Cecilia Valecillos, Kiyoshi Hirao, Yukihiko Yamauchi. Grain growth in microwave sintered Si3N4 ceramics sintered from different starting powders. J Euro Ceram Soc,, 2002, **22**: 2981 ~ 2988
120 Yeon – Gil Jung, Jong – Ho Shin, Chang – Gi Ha, Yong – Il Shin, In – Hyuk Choi, Chang – Nam Park, Ungyu Paik. Fabrication of silicon nitride bilayer for roller bearing by plasma activated sintering. Materials Letters , 2002, **56**: 1093 ~ 1097
121 Pan Wei, Lidong Chen, Akira Okubo, Toshio Hirai, Tough multilayered α – β Si_3N_4 ceramics prepared by spark plasma sintering. Materials Letters, 2001, **49**: 239 ~ 243
122 Fangyun Lu, Qingyu Cai, Xingui Zhou, Honglu Xue. The study of shock – activation and sintering of silicon nitride powder materials. Journal of Materials Processing Technology, 1999, **89 ~ 90**: 399 ~ 404
123 卢芳云，蔡清裕，周新贵，薛鸿陆．氮化硅粉末的冲击波活化与烧结研究．硅酸盐学报，1999，**27**（1）：107 ~ 111
124 Fangyun Lu, Qingyu Cai , Li Lu , Zhenyu Zhang , Zhibin Wang. The effects of shock activation on sintering Si_3N_4 ceramics. Journal of Materials Processing Technology , 2004, Volume 147, Issue 1 , 90 ~ 93
125 Shuqi Guo, Naoto Hirosaki, Yoshinobu Yamamoto, Toshiyuki Nishimura, Mamoru Mitomo. Hot – pressed silicon nitride ceramics with Lu_2O_3 additives: elastic moduli and fracture toughness. J Euro Ceram Soc, 2003, **23**: 537 ~ 545
126 Shuqi Guo, Naoto Hirosaki, Yoshinobu Yamamoto, Toshiyuki Nishimura, Mamoru Mitomo. Improvement of high – temperature strength of hot – pressed sintering silicon nitride ceramics with Lu_2O_3 addition. Scripta Materialia, 2001, **45**: 867 ~ 874
127 Santos C, Ribeiro S, Strecker K, da Silva C R M. Substitution of pure Y_2O_3 by a mixed concentrate of rare earth oxides (CRE_2O_3) as sintering additive of Si_3N_4: a comparative study of the mechanical properties. Journal of Materials Processing Technology, 2003, **142**: 697 ~ 701
128 Kurt Strecker, Reinaldo Gonzaga, Sebastiao Ribeiro, Michael J Hoffmann. Substitution of Y_2O_3 by a rare earth oxide mixture as sintering additive of Si_3N_4 ceramics. Materials Letters, 2000, **45**: 39 ~ 42
129 穆柏春，李明，由向群，刘秉余，谷志刚，刘大玮．稀土对 Si_3N_4 陶瓷力学性能和显微组织的影响．中国稀土学报，2000，**18**（1）：38 ~ 40
130 苏盛彪，包亦望，王黎，李竟先．Y_2O_3 和 CeO_2 对氮化硅烧结性能的影响．中国稀土学报，2002，**20**（1）：35 ~ 37
131 Shuqi Guo, Naoto Hirosaki, Yoshinobu Yamamoto, Toshiyuki Nishimura and Mamoru Mitomo. Improvement of high – temperature strength of hot – pressed sintering silicon nitride with Lu_2O_3 addition. Scripta Materialia , 2001, Volume 45, Issue 7 , 867 ~ 874
132 吕杰，刘伯操，张立同．晶种对自增韧 Si_3N_4 显微结构和性能的影响，材料工程，2000，**4**：3 ~ 5，10
133 Zheng Y S, Knowles K M, Vieira J M, Lopes A B, Oliveira F J. Microstructure, toughness and flexural strength of self – reinforced silicon nitride ceramics doped with yttrium oxide and ytterbium oxide. Journal of Microscopy, 2001, **201** (2): 238 ~ 249
134 曾庆丰，徐永东，张立同，成来飞，吕杰．自增韧氮化硅陶瓷显微结构与力学性能的表征．无机材料学报，2002，**17**（1）：105 ~ 110
135 Jinhui Dai, Jianbao Li, Yongjun Chen, Liu Yang. Effect of the residual phases in α – Si_3N_4 seed on the mechanical properties of self – reinforced Si_3N_4 ceramics. J Euro Ceram Soc, 2003, **23**: 1543 ~ 1547
136 Yesha Zheng, Joaquim Manuel Vieira, Filipe José Oliveira, Joao Paulo Davim, Pedro Brogueira. Relationship between flexural strength and surface roughness for hot – pressed Si_3N_4 self – reinforced ceramics. J Euro Ceram Soc, 2000, **20**: 1345 ~ 1353
137 Chien – Cheng Liu. Microstructural characterization of gas – pressure – sintered α – silicon nitride containing β – phase seeds. Ceramics International, 2003, **29** (7): 841 ~ 846
138 De Pablos A, Osendi M I, Miranzo P. Correlation between microstructure and toughness of hot pressed Si_3N_4 ceramics seeded with β – Si_3N_4 particles. Ceramics International, 2003, **29** (7): 757 ~ 764
139 Hoffmann M J. SiC/Si_3N_4 nano/micro – composite—processing, RT and HT mechanical properties. Journal of the European Ceramic Society, 2000, **20**: 453 ~ 462
140 Weimer A W, Bordia R K. Processing and properties of nanophase SiC/Si_3N_4 composites. Composites, 1999, **Part B30**: 647 ~ 655
141 Deock – Soo Cheong, Kwang – Taek Hwang, Chang – Sam Kim. Fabrication, mechanical properties and microstructure analysis of Si_3N_4/SiC nanocomposite. Composites, 1999, **Part A30**: 425 ~ 427
142 Hyoungjoon Park, Hyoun – Ee Kim , Koichi Niihara. Microstructure and High – Temperature Strength of Si_3N_4 – SiC Nanocomposite. Journal of the European Ceramic Society, 1998, **18**: 907 ~ 914
143 Klemm H, Herrmann M, Schubert Ch. High – temperature properties of Si_3N_4/SiC nanocomposites. Ceram Eng Sci Proc, 2000, **21**: 3 ~ 713 ~ 720
144 Petra Rendtell, Andreas Rendtel. Heinz Hübner. Mechanical properties of gas pressure sintered Si_3N_4/SiC nanocomposites. J Euro Ceram Soc, 2002, **22**: 2061 ~ 2070
145 Yoon – Suk Oh, Chang – Sam Kim, Dae – Soon Lim, Deock – Soo Cheong. Fracture strengths and microstructures of Si_3N_4/SiC nanocomposites fabricated by in – situ process. Scripta Mater, 2001, **44**: 2079 ~ 2081
146 Poorteman M, Descamps P, Cambier F, Plisnier M, Canonne V, Descamps J C. Silicon nitride/silicon carbide nanocomposite obtained by nitridation of SiC: fabrication and high temperature mechanical properties. J Euro Ceram Soc, 2003, **23** (13): 2361 ~ 2366
147 罗学涛．Si_3N_4/SiC 纳米复合材料的制备、力学性能及强韧化机理．南昌航空工业学院学报，2000，**14**（3）：1 ~ 5，9
148 王建芳，郑文伟，肖加余，陈朝辉．Si_3N_4 – SiC 复相陶瓷及其碳纤维复合材料研究进展．宇航材料工艺，2000，**2**：7 ~ 10

149 晏建武，张晨曙，王伟兰，李卫超，艾云龙，王家宣. Si_3N_4/SiC（N）纳米复相陶瓷的制备与性能研究. 工具技术，2003，**37**（4）：3~6

150 孙丽虹，朱其芳，王瑞坤，董利民，张宝清，沈惠珠，张希顺. SiC纳米及晶须增强 Si_3N_4 基复相陶瓷断裂行为的研究. 稀有金属，2000，**24**（5）：330~334

151 王瑞坤，孙丽虹，马通达，朱其芳，吴波，于蒙，董利民. 复合陶瓷材料的微观组织和断裂机制. 中国金属学报，2000，**20**（6）：823~826

152 蔡学文. 二氧化锆及其复相氮化硅陶瓷. 河北理工学院学报，2002，**24**（3）：76~80

153 藏建兵，王明智，王艳辉. ZrO_2（Y_2O_3）增韧的氮化硅烧结体的性能及相关系. 复合材料学报，2000，**17**（4）：76~79

154 Chien－Cheng Liu，Jow－Lay Huang. Micro－electrode discharge machining of TiN/Si_3N_4 composites. Br Ceram Trans，2000，**99**（4）：149~152

155 Chien－Cheng Liu，Jow－Lay Huang. Effect of the electrical discharge machining on strength and reliability of TiN/Si_3N_4 composites. Ceramics International，2003，**29**（6）：679~687

156 Guicciardi S，Melandri C，Medri V，Bellosi A. Effects of testing temperature and thermal treatments on some mechanical properties of a Si_3N_4－TiN composite，Materials Science and Engineering，2003，**A360**：35~45

157 Medri V，Bracisiewicz M，Ni A Ru，Bellosi A. Corrosion of hot pressed Si_3N_4－TiN composite in sulphuric acid aqueous solution. Corrosion Science，2003，**45**：2525~2539

158 邹红，邹从沛，吴正武，李卫军. 添加TiN改善 Si_3N_4 陶瓷加工性的研究. 材料导报，1999，**13**（2）：66~68

159 邹红，邹从沛. TiN颗粒增韧 Si_3N_4 复合材料氧化行为的研究. 核动力工程，2002，**23**（4）：1~4，11

160 邹红，邹从沛，易勇，沈保罗. TiN颗粒增韧 Si_3N_4 复合材料磨损行为研究. 核动力工程，2002，**23**（2）：42~46

161 Byong－Taek Lee，Yeu－Joo Yoon，Kap－Ho Lee. Microstructural characterization of electroconductive Si_3N_4－TiN composites. Materials Letters，2001，**47**：71~76

162 Guo－Jun Zhang，Jian－Feng Yang，Motohide Ando，Tatsuki Ohji. Nonoxide－boron nitride composites：in situ synthesis，microstructure and properties. Journal of the European Ceramic Society，2002，**22**：2551~2554

163 Cuiwei Li，Chang－an Wang，Yong Huang，Qingfeng Zan，Shike Zhao. Effects of sintering aids on the microstructure and mechanical properties of laminated Si_3N_4/BN ceramics. Materials Letters，2003，**57**：3473~3478

164 Ruigang Wang，Wei Pan，Jian Chen，Minghao Fang，Mengning Jiang，Yongming Luo. Graded machinable Si_3N_4－h－BN and Al_2O_3－$LaPO_4$ ceramic composites. Materials and Design，2002，**23**：565~570

165 沈建兴，马月华. $MoSi_2$ 增韧 Si_3N_4 陶瓷的研究. 现代技术陶瓷，2000，**1**：15~18

166 Pernilla Pettersson，Zhijian Shen，Mats Johnsson，Mats Nygren. Thermal shock properties of β－sialon ceramics. J Eur Ceram Soc，2002，**22**：1357~1365

167 Jiu－Xin Jiang，Pei－Ling Wang，Wan－Bao He，Wei－Wu Chen，Han－Rui Zhuang，Yi－Bing Cheng，Dong－Sheng Yan. Effect of ratios of Y/Ce on phase assemblages of SHS－ed（Ce，Y）α－sialon powders and bulk materials. Materials Letters，2004，**58**（26）：3266~3270

168 Seeber A J，Cheng Y－B. α phase stability in Nd－Li－sialon systems. J Eur Ceram Soc，2003，**23**：1083~1092

169 Mitomo M，Ishida A. Stability of α－sialons in low temperature annealing. J Eur Ceram Soc，1999，**19**：7~15

170 Liu Q，Gao L，Yan D S，Thompson D P. Thermal stability and mechanical performance of multiply heat－treated asialon ceramics densified with rare－earth oxides. J Mat Sci，2000，**35**：2229~2233

171 Seeber A J，Cheng A－B. Thermal stability of mixed－cation a－sialon ceramics. J Eur Ceram Soc，1999，**19**：7~15

172 Li Y W，Wang P L，Chen W W，Cheng Y B，Yan D S. Anisotropic grain growth of R－α－Sialon（R＝Nd and Er）. J Mater Sci，2001，**36**（4）：807~810

173 Seeber A J，Cheng Y－B，Harrowfield I. Phase and microstructural evolution during the heat treatment of Sm－Ca－α－sialon ceramics. J Eur Ceram Soc，2002，**22**：1609~1620

174 Li Y W，Wang P L，Chen W W，Cheng Y B，Yan D S. Phase formation and microstructural evolution of Ca α－sialon using different Si_3N_4 starting powders. J Eur Ceram Soc，2000，**20**：1803~1808

175 Zhang Y，Cheng Y－B. Microstructural design of Ca α－sialon ceramics：effects of starting compositions and processing conditions. J Eur Ceram Soc，2003，**23**：1531~1541

176 李雅文，王佩玲，陈卫武，冯景伟，严东生，程一兵. Ca α－Sialon成核的透射电子显微镜观察. 科学通报，2000，**45**（16）：1714~1717

177 王佩玲，贾迎新，张骋，孙维莹. Ca－α－Sialon形成特性和显微结构的研究. 无机材料学报，1999，**14**（10）：763~768

178 Kim J，Rosenflanz A，Chen I－W. Microstructure control of in－situ－toughened α－sialon ceramics. J Am Ceram Soc，2000，**83**（7）：1819~1821

179 Ya－Wen Li，Pei－Ling Wang，Wei－Wu Chen，Yi－Bing Cheng，Dong－Sheng Yan. Effect of additives on microstructure of Ca α－sialon. Mater Lett，2001，**47**：281~285

180 Zhang C，Narimatsu E，Komeya K，Tatami J，Meguro T. Control of grain morphology in Ca－α－sialon ceramics by changing the heating rate. Mater Lett，2000，**43**：315~319

181 Zhang C，Komeya K，Tatami J，Meguro T. Inhomogeneous grain growth and elongation of Dy－α sialon ceramics at temperatures above 1800℃. J Eur Ceram Soc，2000，**20**：939~944

182 Wei－wu Chen，Wei－ying Sun，Ya－wen Li and Dong－sheng Yan. Effect of processing on the morphology of α－sialon grains. Materials Letters，2000，**46**（6）：343~348

183 Kurama S，Herrmann M，Mandal H. The effect of processing conditions，amount of additives and composition on the microstructures and mechanical properties of α－SiAlON ceramics. J Eur Ceram Soc，2002，**22**：109~119

184 Yu Z B，Thompson D P，Bhatti A R. In situ growth of elongated α－sialon grains in Li－α－sialon ceramics. J Eur Ceram Soc，2001，**21**：2423~2434

185 Yu Z B，Thompson D P，Bhatti A R. Transformation and thermal stability of Li－α－sialon ceramics. J Eur Ceram Soc，2000，**20**：1815~1828

186 Yu Z B，Thompson D P，Bhatti A R. Reverse α↔b phase transformation in Li－a－sialon ceramics. In International

Symposium on Nitrides II. Trans Tech Publications, Zurich, Switzerland, University of Limerick, Ireland, 1998

187 Yu Z B, Thompson D P, Bhatti A R. Preparation and single phase region of Li – α – sialon ceramics. Brit Ceram Trans, 1998, **97** (2): 41 ~ 46

188 Yu Z B, Thompson D P, Bhatti A R. Synergistic roles of carbon fibres and ZrO_2 particles in strengthening and toughening Li – α – sialon composites. J Eur Ceram Soc, 2002, **22**: 225 ~ 235

189 郭宇艳，王福明，李文超，刘克明. Ca – α – Sialon 和 Y – α – Sialon 的制备，稀有金属，2001，**25** (1): 5 ~ 8

190 Hewett C L, Cheng Y B, Muddle B C, Trigg M B. Thermal stability of calcium α – sialon ceramics. J Eur Ceram Soc, 1998, **18**: 417 ~ 427

191 Rutten W T J Van, Hintzen H T, Metselaar R. Densification behaviour of Ca α – sialons. Ceram Inter, 2001, **17**: 461 ~ 466

192 Ta W, Cheng Y – B, Muddle B, Hewett C, Trigg M. Pressureless sintering of calcium alpha sialons. Mater Sci Forum, 2000, 325 ~ 326, 199 ~ 206

193 Zhang Y, Cheng Y – B, Lathabai S. Influence of microstructure on the erosive wear behaviour of Ca α – sialon materials. J Eur Ceram Soc, 2001, **21**: 2435 ~ 2445

194 Wood C A, Cheng Y – B. Phase relationships and microstructures of Ca and Al – rich α – sialon ceramics. J Eur Ceram Soc, 2000, **20**: 357 ~ 366

195 Kudyba – Jansen A A, Hintzen H T, Metselaar R. Ca – α/β – sialon ceramics synthesized from fly ash – preparation, characterization and properties. Mater Res Bull, 2001, **36**: 1215 ~ 1230

196 Mark I Jones, Hideki Hyuga, Kiyoshi Hirao , Yukihiko Yamauchi. Wear properties under dry sliding of Lu – α sialons with in situ reinforced microstructures. Journal of the European Ceramic Society, 2004, **24** (13): 3581 ~ 3589

197 van Krevel J W H, van Rutten J W T, Mandal H, Hintzen H T, Metselaar R. Luminescence Properties of Terbium – , Cerium – , or Europium – Doped α – Sialon Materials. Journal of Solid State Chemistry, 2002, **165**: 19 ~ 24

198 Xinlu Su, Peiling Wang, Weiwu Chen, Yibing Cheng, Dongsheng Yan. Effect of processing on microstructure and optical properties of Dy – α – sialon. Materials Letters, 2004, **58** (26): 3340 ~ 3344

199 苏新禄，王佩玲，陈卫武，程一兵. 不同稀土掺杂陶瓷的透光性. 无机材料学报，2004，**19** (4): 738 ~ 742

200 Wang P L, Li Y W, Yan D S. Effect of dual elements (Ca, Mg) and (Ca, La) on cell dimensions of multi – cation α – sialons. J Eur Ceram Soc, 2000, **20**: 1333 ~ 1337

201 Li Y W, Wang P L, Chen W W, Cheng Y B, Yan D S. Formation behavior, microstructure and mechanical properties of multication α – sialons containing calcium and neodymium. J Eur Ceram Soc, 2001, **21**: 1273 ~ 1278

202 Wang P L, Li Y W, Yan D S. Effect of dual elements (Ca, Mg) and (Ca, La) on cell dimensions of multi – cation α – sialons. J Eur Ceram Soc, 2000, **20**: 1333 ~ 1337

203 Wang P L, Zhang J H, He J B, Yan D S. Formation behavior, microstructure and mechanical properties of multi – cation α – sialons containing neodymium and ytterbium or yttrium. J Eur Ceram Soc, 2000, **20**: 1987 ~ 1995

204 Chen W W, Sun W Y, Li Y W, Yan D S. Microstructure of (Y + Sm) – a – sialon with α – sialon seeds. J Mater Res, 2000, **15** (10): 2223 ~ 2227

205 Seeber A J, Cheng Y – B, Harrowfield I. Phase and microstructural evolution during the heat treatment of Sm – Ca – α – sialon ceramics. J Eur Ceram Soc, 2002, **22**: 1609 ~ 1620

206 Mandal H, Oberacker R, Ho Mann, M J, Thompson D P. α – Sialon Ceramics Densied with Mixed Oxide Sintering Additives. Mat Sci Forum, 2000, 325 ~ 326, 207 ~ 212

207 Wang P L, Li Y W , Yan D S. Effect of amount and atomic ratio of dual modifiers Ca and Mg on phase formation and mechanical properties of Ca, Mg – alpha – Sialons. J Mat Sci, 2000, **35**: 1585 ~ 1588

208 Mark I Jones, Kiyoshi Hirao, Hideki Hyuga, Yukihiko Yamauchi, Shuzo Kanzaki. Wear properties of Y – α/β composite sialon ceramics. J Euro Ceram Soc, 2003, **23** (10): 1743 ~ 1750

209 甄强，李文超. O′ – Sialon – BN 复相陶瓷材料合成的热力学分析及实验验证. 材料研究学报，2000，**14**: 27 ~ 31

210 甄强，李文超，丁伟中. O′ – Sialon – BN 复合材料的摩擦磨损性能研究. 摩擦学学报，2002，**22** (3): 161 ~ 164

211 茹红强，蒋君祥，王广义，邱红霞，孙旭东. Sialon – Al_2O_3 复相材料的合成工艺与性能. 陶瓷学报，2000，**21** (4): 205 ~ 208

212 杨建，薛向欣，谢朋，董志远，王文忠. TiN 对 Sialon 陶瓷结构和性能的影响. 材料工程，2002，**1**: 44 ~ 48

213 张海军，李文超，钟香崇. O′ – Sialon – ZrO_2 – SiC 复合材料的抗热震性能研究. 耐火材料，2001，**35** (3): 128 ~ 130

214 Kexin Chen, Costa M E F L, Heping Zhou, Ferreira J M F. Novel rod – like yttrium α – sialon crystalline powders prepared by combustion synthesis. Materials Chemistry and Physics, 2002, **75**: 252 ~ 255

215 刘贵伟，王梦林，李家驹. 无压烧结 β′ – Sialon 的研究. 中国陶瓷，2000，**36** (3): 16 ~ 17

216 王零森，王有才，樊毅，吴芳. Sialon 陶瓷常压烧结. 中南工业大学学报，2001，**32** (3): 277 ~ 279

217 Kazushi Kishi, Seiki Umebayashi, Eiji Tani, Kazuhisa Shobu, Yanping Zhou. Room temperature strength of β – sialon (z = 0.5) fabricated using fine grain size alumina powder. J Eur Ceram Soc, 2001, **21**: 1269 ~ 1272

218 张宝林，庄汉锐，徐素英，李文兰. 添加 YAG 的气压烧结 α/β – Sialon 复相材料. 硅酸盐学报，2002，**30** (3): 283 ~ 288

219 张宝林，庄汉锐，徐素英，李文兰. Y – α/β – Sialon 的气压烧结. 无机材料学报，2000，**15** (5): 867 ~ 872

220 Panneerselvam M, Rao K J. A microwave method for the preparation and sintering of β – SiAlON. Mater Res Bull, 2003, **38**: 663 ~ 674

221 Xinlu Su, Peiling Wang, Weiwu Chen, Zhijian Shen, Mats Nygren, Yibing Cheng, Dongsheng Yan. Effects of composition and thermal treatment on infrared transmission of Dy – a – sialon. J Euro Ceram. Soc, 2004, **24**: 2869 ~ 2877

222 Mark I Jones, Kiyoshi Hirao, Hideki Hyuga, Yukihiko Yamauchi, Zhijian Shen, Mats Nygren. Wear properties of self – reinforced (– SiAlON ceramics produced by spark plasma sintering. Wear, 2004, **257**: 292 ~ 296

223 裴新美，戴英，南策文. Al 粉氮化制备超细 AlN 粉.

硅酸盐通报，2001，**4**：49～51

224 Yoshikazu Kameshima，Masaki Irie，Atsuo Yasumori，Kiyoshi Okada. Mechanochemical effect on low temperature synthesis of AlN by direct nitridation method. Solid State Ionics，2004，**172**（1～4）：185～190

225 Yoshikazu Kameshima，Masaki Irie，Atsuo Yasumori，Kiyoshi Okada. Low temperature synthesis of AlN by addition of various Li－salts. J Euro Ceram Soc，2004，**24**（15～16）：3801～3806

226 郑新和，王群，林志浪，周美玲. 原位合成 AlN 及添加钇的复合粉体. 中国稀土学报，2001，**19**（5）：430～437

227 金海波，陈克新，周和平，邹宗树，王文忠. 原位反应自生成氮化铝的研究. 无机材料学报，2001，**16**（2）：363～368

228 金海波，陈克新，周和平，汪雨荻，邹宗树，王文忠. 原位自反应生成 AlN 粉体. 金属学报，2000，**36**（7）：775～779

229 Ye H Z，Liu X Y，Ben Luan. In situ synthesis of AlN particles in Mg－Al alloy by Mg_3N_2 addition. Materials Letters，2004，Volume 58，Issue 19，2361～2364

230 Suehiro T，Tatami J，Meguro T，Matsuo S，Komeya K. Morphology－retaining synthesis of AlN particles by gas reduction－nitridation. Materi Lett，2002，**57**（4）：910～913

231 JiaCai Kuang，ChangRui Zhang，XinGui Zhou，SiQing Wang. Synthesis of high thermal conductivity nano－scale aluminum nitride by a new carbothermal reduction method from combustion precursor. J Crystal Growth，2003，**256**（3～4）：288～291

232 JiaCai Kuang，ChangRui Zhang，XinGui Zhou，SiQing Wang. Influence of processing parameters on synthesis of nano－sized AlN powders. J Crystal Growth，2004，**263**（1～4）：12～20

233 Suehiro T，Tatami J，Meguro T，Matsuo S，Komeya K. Synthesis of spherical AlN particles by gas－reduction－nitridation method. J Euro Ceram Soc，2002，**22**（4）：521～526

234 秦明礼，曲选辉，林健凉，肖平安，祝宝军，汤春峰. 原料对碳热还原法合成氮化铝粉末的影响. 中南工业大学学报，2002，**33**（5）：505～508

235 余润洲，李德意，唐绍裘，杜海清. 热解前驱体制备 AlN 粉末. 硅酸盐学报，2000，**28**（4）：376～378

236 王华彬，韩杰才，郑永挺，杜善义. 添加剂对自蔓延高温合成 AlN 的影响. 硅酸盐学报，2000，**28**（1）：15～19

237 王华彬，韩杰才，郑永挺，杜善义. 氮气压对自蔓延高温合成 AlN 后烧的影响. 材料研究学报，2000，**14**：158～162

238 Huabin Wang，Jiecai Han，Zhiqiang Li，Shanyi Du. Effect of additives on self－propagating high－temperature synthesis of AlN. J Eur Ceram Soc，2001，**21**：2193～2198

239 傅仁利，陈克新，周和平，费雷拉 J M F. 规则结晶形态氮化铝颗粒的自蔓延高温合成. 无机材料学报，2004，**19**（6）：1402～1406

240 Young－Soon Kwon，Alexander A Gromov，Alexander P Ilyin，Elena M Popenko，Geun－Hie Rim. The mechanism of combustion of superfine aluminum powders. Combustion and Flame，2003，**133**（4）：385～391

241 Alexander Gromov，Vladimir Vereshchagin. Study of aluminum nitride formation by superfine aluminum powder combustion in air. J Euro Ceram Soc，2004，**24**（9）：2879～2884

242 Rosenband V，Gany A. Activation of combustion synthesis of aluminum nitride powder. J Mater Process Tech，2004，**147**（2）：197～203

243 Juang R－C，Lee C－J，Chen C－C. Combustion synthesis of hexagonal aluminum nitride powders under low nitrogen pressure. Mater Sci Eng，2003，**A357**（1～2）：219～227

244 Moo－Chin Wang，Nan－Chung Wu，Ming－Sung Tasi，Hok－Shing Liu. Preparation and characterization of AlN powders in the $AlCl_3$－NH_3－N_2 system. Journal of Crystal Growth，2000，**216**（1～4）：69～79

245 Nan－Chung Wu，Ming－Sung Tsai，Moo－Chin Wang，Hok－Shing Liu. The morphology and formation mechanism of aluminum nitride nanocrystals synthesized by chemical vapor deposition. Journal of Crystal Growth，2000，**208**（1～4）：189～196

246 Di Lello B C，Moura F J，Solórzano I G. Synthesis and characterization of nano－scale aluminum nitride produced from vapor phase. Materials Science and Engineering C，2001，**15**（1～2）：67～69

247 Qi Jihong，Luo Yiwen，Yin Yongxiang，Dai Xiaoyan. Preparation of ultra－fine aluminum nitride in thermal plasma. Plasma Science & Technology，2002，**4**（4）：1417～1420

248 Sabina Gredelj，Andrea R Gerson，Sunil Kumar，Giuseppe P Cavallaro. Inductively coupled plasma nitriding of aluminium. Applied Surface Science，2002，**199**：183～194

249 尚书勇，梅丽，李兰英，印永祥，戴晓雁. 等离子体法制备超细粉体氮化铝的研究. 新材料与新技术，2004，**7**：8～10

250 叶亚平，王丽华，姜莉，钱维兰，橘高茂治. 气溶胶反应器分解叠氮二乙基铝制备氮化铝纳米粉体. 北京科技大学学报，2001，**23**（6）：535～538

251 尚书勇，梅丽，李兰英，印永祥，戴晓雁. 直流电弧热等离子体法制备超细粉体氮化铝的研究. 河南化工，2004，**6**：10～12

252 刘新宽，马明亮，席生岐，周敬恩，王渠东，丁文江. 机械力活化合成纳米晶氮化铝研究. 硅酸盐学报，2000，**28**（5）：468～471

253 郑锐，席生岐，刘新宽，周敬恩. 机械力活化合成 AlN 粉末. 材料导报，2001，**15**（5）：37～39

254 李凯，刘振刚，于美燕，董守义，王琪珑，郝霄鹏，崔得良. 利用水引发固相反应方法合成氮化铝纳米粉. 化学学报，2004，**62**（12）：1144～1147

255 许燕萍，兰玉成，曹永革，李建业，许涛，梁敬魁，陈小龙. 纳米氮化铝的氨热合成及其光致发光. 硅酸盐学报，2001，**29**（1）：87～89

256 Xiao－Peng Hao，Mei－Yan Yu，De－Liang Cui，Xian－Gang Xu，Yu－Jun Bai，Qi－Long Wang，Min－Hua Jiang. Synthesize AlN nanocrystals in organic solvent at atmospheric pressure. J Crystal Growth，2002，**242**（1～2）：229～232

257 于美燕，王立明，郝霄鹏，董守义，徐现刚，王琪珑. 纳米氮化铝常压溶剂热合成及其光致发光. 人工晶体学报，2002，**31**（6）：533～536

258 Woo－Sik Jung，Sang－Kyeung Ahn，Prashant N Kumta. Synthesis of aluminium nitride by the reaction of aluminium sulfide with ammonia. Mater Lett，2000，**43**（1～2）：53～56

259 Yongheng Zhang. Effect of surfactant on depressing the hydrolysis process for aluminum nitride powder. Mater Res Bull，

2002, **37** (15): 2393 ~ 2400

260 Kristo er Krnel, Tomaz˘ Kosma. Protection of AlN powder against hydrolysis using aluminum dihydrogen phosphate. J Euro Ceram Soc, 2001, **21**: 2075 ~ 2079

261 Xiao – Jun Luo, Xin – Rui Xu, Bao – Lin Zhang, Wen – Lan Li and Han – Rui Zhuang. Characteristic and dispersion of a treated AlN powder in aqueous solvent. Materials Science and Engineering A, 2004, **368** (1 ~ 2): 126 ~ 130

262 Oliveira M, Olhero S, Rocha J, Ferreira J M F. Controlling hydrolysis and dispersion of AlN powders in aqueous media. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, **261** (2): 456 ~ 463

263 Jon Binner, Yongheng Zhang. Surface chemistry and hydrolysis of a hydrophobic – treated aluminium nitride powder. Ceramics International, 2005, **31** (3): 469 ~ 474

264 曹峻，张擎雪，庄汉锐，邬凤英．流延法制备 AlN 陶瓷基板的研究．无机材料学报，2001, **16** (2): 269 ~ 276

265 曹峻，庄汉锐，邬凤英．抗水性 AlN 粉体的电动特性研究．无机材料学报，2000, **15** (3): 551 ~ 555

266 Xiao – Jun Luo, Bao – Lin Zhang, Wen – Lan Li and Han – Rui Zhuang. Preparation of aluminum nitride green sheets by aqueous tape casting. Ceram Inter, 2004, **30** (8): 2099 ~ 2103

267 Tohru S Suzuki, Yoshio Sakka. Preparation of oriented bulk 5 wt% Y_2O_3 – AlN ceramics by slip casting in a high magnetic field and sintering. Scripta Materialia, 2005, **52** (7): 583 ~ 586

268 Xiao – Jun Luo, Bao – Lin Zhang, Wen – Lan Li, Han – Rui Zhuang. Preparation of aluminum nitride green sheets by aqueous tape casting. Ceramics International, 2004, **30** (8): 2099 ~ 2103

269 林健凉，曲选辉，王旭波，秦明礼．注射成形 AlN – Y_2O_3 陶瓷的结构与性能．硅酸盐学报，2002, **30** (3): 289 ~ 293

270 林健凉，曲选辉，黄栋生，秦明礼，李笃信．添加 Y_2O_3 的 AlN 陶瓷注射成形研究．稀有金属材料与工程，2001, **30** (3): 212 ~ 215

271 Liang Qiao, Heping Zhou, Renli Fu. Thermal conductivity of AlN ceramics sintered with CaF_2 and YF_3. Ceramics International, 2003, **29** (8): 893 ~ 896

272 Moo – Chin Wang, Chien – Cheng Yang, Nan – Chung Wu. Densification and structural development in the sintering of AlN ceramics with $CaCN_2$ additives. Journal of the European Ceramic Society, 2001, **21** (12): 2185 ~ 2192

273 Moo – Chin Wang, Chien Cheng Yang and Nan – Chung Wu. Grain growth and electric properties of liquid phase sintered AlN ceramics with $CaCN_2$ additives. Materials Science and Engineering A, 2003, **343** (1 ~ 2): 97 ~ 106

274 Liang Qiao, Heping Zhou, Hao Xue, Shaohong Wang. Effect of Y_2O_3 on low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 2003, **23** (1): 61 ~ 67

275 刘耀诚，周和平，乔梁．(YCa) F_3 助烧 AlN 陶瓷的显微结构和热导率．无机材料学报，2000, **15** (4): 619 ~ 624

276 乔梁，周和平，王少洪．低温烧结 AlN 陶瓷的微结构和热导率．材料工程，2003, **2**: 23 ~ 26

277 Liang Qiao, Heping Zhou, Kexin Chen, Renli Fu. Effect of Li_2O on the low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics. J Euro Ceram Soc, 2003, **23** (9): 1517 ~ 1524

278 张擎雪，李文兰，庄汉锐．AlN/玻璃复合材料的低温烧结和性能．材料研究学报，2003, **17** (1): 79 ~ 82

279 郑锐，席生岐，周敬恩．AlN 低温烧结助剂的研究现状．稀有金属材料与工程，2001, **20** (5): 396 ~ 399

280 傅仁利，杨克涛，熊党生，乔梁，周和平．氮化铝陶瓷低温烧结过程中的液相迁移与表层晶粒生长．2004, **14** (11): 1828 ~ 1832

281 刘君．氮化铝陶瓷低温烧结助剂体系的研究．无机盐工业，2004, **36** (1): 17 ~ 20

282 黄小丽，马庆智，李发，刘慧卿．CaO – Y_2O_3 添加剂对 AlN 陶瓷显微结构及性能的影响．无机材料学报，2002, **17** (2): 277 ~ 282

283 Shoichi Kume, Masaki Yasuoka, Naoki Omura, Koji Watari. Effects of MgO addition on the density and dielectric loss of AlN ceramics sintered in presence of Y_2O_3. J Euro Ceram Soc, 2005, **25** (12): 2791 ~ 2794

284 Hiromi Nakano, Koji Watari and Kazuyori Urabe. Grain boundary phase in AlN ceramics fired under reducing N_2 atmosphere with carbon. J Euro Ceram Soc, 2003, **23** (10): 1761 ~ 1768

285 Xinrui Xu, Hanrui Zhuang, Wenlan Li, Suying Xu, Baolin Zhang, Xiren Fu. Improving thermal conductivity of Sm_2O_3 – doped AlN ceramics by changing sintering conditions, Materials Science and Engineering, 2003, **A342** (1 ~ 2): 104 ~ 108

286 许昕睿，庄汉锐，徐素英，李文兰，邬凤英．添加 Sm_2O_3 的 AlN 陶瓷的显微结构和导热性能．材料研究学报，2000, **15** (3): 313 ~ 317

287 Yaocheng Liu, Heping Zhou, Yin Wu, Liang Qiao. Improving thermal conductivity of aluminum nitride ceramics by refining microstructure. Materi Lett, 2000, **43** (3): 114 ~ 117

288 Giuseppe Pezzotti, Atsushi Nakahira, Masahiko Tajika. Effect of extended annealing cycles on the thermal conductivity of AlN/Y_2O_3 ceramics. J Eur Ceram Soc, 2000, **20** (9): 1319 ~ 1325

289 Boey F Y C, Tok A I Y. Porous AlN ceramic substrates by reaction sintering. J Mater Process Tech, 2003, **140** (1 ~ 3): 413 ~ 419

290 Cai K F, McLachlan D S. Preparation, microstructure and properties of reaction – bonded AlN ceramics. Mater Res Bull, 2002, **37** (3): 575 ~ 581

291 Jia Cai Kuang, Chang Rui Zhang, Xin Gui Zhou, Si Qing Wang. Preferential orientation of bulk textured AlN by hot pressing. Mater Res Bull, 2004, **39** (7 ~ 8): 923 ~ 931

292 Liang Qiao, Heping Zhou, Cuiwei Li. Microstructure and thermal conductivity of spark plasma sintering AlN ceramics. Mater Sci Eng, 2003, **B99** (1 ~ 2): 102 ~ 105

293 Khor K A, Cheng K H, Yu L G, Boey F. Thermal conductivity and dielectric constant of spark plasma sintered aluminum nitride. Materials Science and Engineering, 2003, **A347**: 300 ~ 305

294 Khor K A, Yu L G, Murakoshi Y. Spark plasma sintering of Sm_2O_3 – doped aluminum nitride. J Euro Ceram Soc, 2005, **25** (7): 1057 ~ 1065

295 葛晓辉，戚凭．AlN 陶瓷的微波低温烧结及相分析．青岛大学学报，2000，**13**（1）：34～3
296 Yin Wu，Wei－Guo Miao，He－Ping Zhou，Wei Han，Hong－Lu Xue．Characterization of shock waves treated aluminum nitride powder and its potential for low－temperature sintering．Materials Chemistry and Physics，2000，**62**：91～94
297 李丹，卢忠远．材料与表面处理两面顶技术低温超高压烧结 AlN 陶瓷的研究．新技术新工艺，2004，**8**：44～46
298 闫国进，陈金身，荆运洁．CBN 热稳定性和其晶形及晶面结晶程度之间的关系．金刚石与磨料磨具工程，2001，**4**（124）：13～14
299 郭秀生，陈朝辉，向阳春．氮化硼先驱体的合成与研究．西安交通大学学报，2003，**37**（2）：201～204
300 张俊宝，曹廷权，温广武，周玉．先驱体法合成氮化硼研究进展．材料科学与工艺，2000，**8**（2）：1～7
301 Aydog du A，Sevinc N．Carbothermic formation of boron nitride．J Euro Ceram Soc，2003，**23**（16）：3153～3161
302 赵红梅，徐晓伟，李玉萍，王碧燕．硼砂与氯化铵合成 hBN 反应机理的研究．高压物理学报，2002，**16**（4）：301～304
303 胡婉莹．连续合成六方氮化硼的新工艺．现代技术陶瓷，2002，**2**：35～36，47
304 徐晓伟，刘志甫，赵会友，李玉萍．B_4C 与 NH_4Cl 生成 BN 反应的研究．材料研究学报，2001，**15**（2）：254～256
305 徐晓伟，刘志甫，林前哨等．Li_3N 在生成 BN 反应中的作用．高压物理学报，2001，**15**（1）：75～79
306 李哲奎，Li_3N 在低压合成 BN 中的作用．延边大学学报，2000，**26**（2）：149～150，156
307 赵红梅，徐晓伟，刘志甫，李玉萍．Ca_3N_2 在生成 BN 反应中的作用．北京科技大学学报，2001，**23**（3）：234～236
308 徐晓伟，刘志甫，赵红梅，李玉萍．Mg_3N_2 在生成 hBN 反应中的催化作用．人工晶体学报，2001，**30**（1）：89～92
309 梁宗跃，杨淑清．等离子体制备氮化硼试验．小氮肥设计技术，2001，**22**（3）：1～3
310 王华彬，韩杰才，张化宇，杜善义．自蔓延还原合成 BN 反应机理．中国有色金属学报，2000，**10**（3）：383～387
311 Qixun Guo，Yi Xie，Chengqi Yi，Lei Zhu，Peng Gao．Synthesis of ultraviolet luminescent turbostratic boron nitride powders via a novel low－temperature，low－cost，and high－yield chemical route．J Solid State Chem，2005，**178**（6）：1925～1928
312 Hao X P，Cui D L，Shi G X，Yin Y Q，Xu X G，Jiang M H，Xu X W，Li Y P．Low temperature benzene thermal synthesis and characterization of boron nitride nanocrystals．Mater Lett，2001，**51**（6）：509～513
313 Xiaopeng Hao，Meiyan Yu，Deliang Cuia，Xiangang Xu，Qilong Wang，Minhua Jiang．The effect of temperature on the synthesis of BN nanocrystals．J Crystal Growth，2002，**241**（1～2）：124～128
314 Xiaopeng Hao，Shouyi Dong，Wei Fang，Jie Zhan，Ling Li，Xiangang Xu，Minhua Jiang．A novel hydrothermal route to synthesize boron nitride nanocrystals．Inorganic Chemistry Communications，2004，**7**（4）：592～594
315 Mei－Yan Yu，De－Liang Cui，Li Kai，Yan－Sheng Yin，Qi－Long Wang，Chu Lei．Hydrothermal synthesis of cubic boron nitride crystals．Materials Science and Engineering B，2005，**121**（1～2）：166～169
316 Liang Shi，Yunle Gu，Luyang Chen，Zeheng Yang，Jianhua Ma，Yitai Qian．Formation of nanocrystalline BN with a simple chemical route．Materials Letters，2004，**58**（26）：3301～3303
317 Luyang Chen，Yunle Gu，Zhefeng Li，Yitai Qian，Zeheng Yang，Jianhua Ma．Low－temperature synthesis and benzene－thermal growth of nanocrystalline boron nitride．J Crystal Growth，2005，**273**（3～4）：646～650
318 陈贵清，韩杰才，杜善义．高压气－固燃烧合成 h－BN－SiO_2 和 h－BN 陶瓷材料的研究．材料工程，2001，**10**：9～12
319 Zhang Yumin，He Xiaodong，Han Jiecai，Du Shanyi．Combustion synthesis of hexagonal boron－nitride－based ceramics．J Mater Process Techn，2001，**116**（2～3）：161～164
320 张相法，张奎，梁浩，王福山，孟令强，李朝辉，卢灿华．棕色高韧性立方氮化硼合成技术的研究．金刚石与磨料磨具工程，2001，**6**（126）：6～8
321 望贤成，张铁臣，邹广田．用 Mg 为触媒合成黄色 cBN 单晶体．工业金刚石，2002，**2**：14～16
322 Fukunaga O，Nakano S，Taniguchi T．Nucleation and growth of cubic boron nitride using a Ca－B－N solvent．Diamond and Related Materials，2004，**13**（9）：1709～1713
323 王光祖．化学成分对立方氮化硼合成的影响．金刚石与磨料磨具工程，2001，**122**（2）：18～21
324 Singhal S K，Park J K．Synthesis of cubic boron nitride from amorphous boron nitride containing oxide impurity using Mg－Al alloy catalyst solvent．J Crystal Growth，2004，**260**（1～2）：217～222
325 望贤成，张铁臣，贾晓鹏，邹广田．MgO 在 Mg－hBN 体系中对合成 cBN 晶体的影响．高压物理学报，2002，**16**（3）：227～230
326 Wang X C，Jia X P，Zhang T C，Ren G Z，Liu H J，Zang C Y，Zhu P W，Ma H A，Zou G T．cBN synthesis in the system of hBN－Mg and bonded water．Diamond and Related Materials，2003，**12**（8）：57～60
327 徐晓伟，赵红梅，范慧俐，李玉萍．用 hBN 合成 cBN．北京科技大学学报，2001，**23**（4）：337～339
328 He D W，Akaishi M，Tanaka T．High pressure synthesis of cubic boron nitride from Si－hBN system．Diamond and Related Materials，2001，**10**（8）：1465～1469
329 Harris T K，Brookes E J，Taylor C J．The flow stress of PcBN cutting tool materials at high temperatures．International Journal of Refractory Metals and Hard Materials，2001，**19**（4～6）：267～273
330 Stefan Kaskel，Klaus Schlichte，Tobias Kratzke．Catalytic properties of high surface area titanium nitride materials．J Molecular Catalysis A：Chemical，2004，**208**（1～2）：291～298
331 李爱霞．氮化钛及其在口腔医学中的研究和应用．国外医学口腔学分册，2004，**31**（3）：232～234，237
332 周雅彬，米乃元，滕伟，张新春．氮化钛涂层对牙科铸造合金腐蚀性能的影响．中山大学学报（医学科学版），2004，**25**（2）：174～176
333 李景国，高濂，张青红，孙静，李蔚．纳米氮化钛粉体的制备及其影响因素．无机材料学报，2003，**18**（4）：765～771

334 张现平，张志，崔作林．氮化钛纳米粒子的制备及表征．青岛科技大学学报，2004，**25**（3）：235～237

335 Zhu Liping，Ohashi Masao，Yamanaka Shoji．Novel synthesis of TiN fine powders by nitridation with ammonim chloride．Mater Res Bull，2002，**37**：475～483

336 Mossino P．Some aspects in self－propagating high－temperature synthesis．Ceramics International，2004，**30**（3）：311～332

337 Yeh C L，Chuang H C．Combustion characteristics of SHS process of titanium nitride with TiN dilution．Ceramics International，2004，**30**（5）：705～714

338 徐协文．Ti粉在 N_2 中燃烧合成TiN．湖南轻工业高等专科学校学报，2001，**3**（1）：3～5

339 林立．燃烧还原化合法制备氮化钛粉末（Ⅰ）理论分析．材料开发与应用，2000，**15**（5）：1～5

340 林立．燃烧还原化合法制备氮化钛粉末（Ⅱ）试验研究．材料开发与应用，2000，**15**（5）：6～11

341 Wexler D．Ti－TiN hard metals prepared by in situ formation of TiN during reactive ball milling of Ti in ammonia．J Alloy Compd，2000，**309**：201～207

342 Zhang F．Formation of titanium nitrides via wet reaction ball milling．J Alloy Compd，2000，**307**：249～253

343 Campbell S J，Hofmann M，Calka A．The synthesis of TiN by ball－milling－a neutron diffraction study．Physica B，2000，**276～278**：899～900

344 Ruiming Ren，Zhenguo Yang，Leon L Shaw．Nanostructured TiN powder prepared via an integrated mechanical and thermal activation．Mater Sci Eng，2000，**A286**：65～71

345 Il－seok Kim，Prashant N Kumta．Hydrazide sol－gel process：A novel approach，for synthesizing nanostructured titanium nitride．Materials Science and Engineering B，2003，**98**（2）：123～134

346 Ding Z H，Yao B，Qiu L X，Bai S Z，Guo X Y，Xue Y F，Wang W R，Zhou X D，Su W H．Formation of titanium nitride by mechanical milling and isothermal annealing of titanium and boron nitride．J Alloy Compds，2005，**391**（1～2），77～81

347 Hideyuki Kuwahara，Naoko Mazaki，Makoto Takahashi，Tomotaro Watanabe，Xu Yang，Tatsuhiko Aizawa．Mechanical properties of bulk sintered titanium nitride ceramics．Mater Sci Eng A，2001，**319～321**：687～691

348 Marin－Ayral R M，Pascal C，Martinez F，Tedenac J C．Simultaneous synthesis and densification of titanium nitride by high pressure combustion synthesis．J Euro Ceram Soc，2000，**20**：2679～2684

349 Wang RM，Han CH，et al．HREM study of the NiAlFe－TiB_2 composite fabricated by reaction compo casting．MAT SCI ENG A，2001，**265**（1～2）：95～99

350 Ricceri R，Matteazzi P．A fast and low－cost room temperature process for TiB_2 formation by mechanosynthesis．MAT SCI ENG A，2004，**379**（1～2）：341～346

351 Khanra AK，Pathak LC，Mishra SK，et al．Effect of NaCl on the synthesis of TiB_2 powder by a self－propagating high－temperature synthesis technique．MATER LETT，2004，**58**（5）：733～738

352 方舟．二硼化锆陶瓷材料及其制备技术．陶瓷科学与技术，2002，**3**：32～35

353 吕春燕．ZrB_2 系陶瓷材料的研究进展．材料导报，2003，**17**（1）：246～249

354 Monteverde F，Bellosi A．Efficacy of HfN as sintering aid in the manufacture of ultrahigh－temperature metal diborides－matrix ceramics．JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH，2004，**19**（12）：3576～3585

355 Basu B，Vleugels J．Development of ZrO_2－ZrB_2 composites．JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS，2002，**334**（1～2）：200～204

356 Bellosi A，Monteverde F．Ultra－refractory ceramics：the use of sintering aids to obtain microstructure control and properties improvement．KEY ENGINEERING MATERIALS，2004，（264～268）：787～792

357 Marschall J，Chamberlain A，Crunkleton D，et al．Catalytic atom recombination on ZrB_2/SiC and HfB_2/SiC ultrahigh－temperature ceramic composites．JOURNAL OF SPACECRAFT AND ROCKETS，2004，**1**（4）：576～581

358 Chamberlain AL，Fahrenholtz WG，Hilmas GE，et al．High－strength zirconium diboride－based ceramics．JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY，2004，**87**（6）：1170～1172

359 沃丁柱，李顺林，王兴业，刘雄亚，汪宗荣，张国定．复合材料大全．北京：化学工业出版社，2000

360 张长瑞，郝元凯．陶瓷基复合材料．北京：国防科技大学出版社，2001

361 Bunsell A R，Berger M－H．Fine diameter ceramic fibers．J Europ Ceram Soc，2000，**20**：2249～2260

362 Deléglise F，Berger M H，et al．Microstructural stability and room temperature mechanical properties of the Nextel 720 fiber．J Euro Ceram Soc，2001，**21**：569～580

363 Hiroshi Ichikawa．Recent Advanced in Nicalcon ceramic fibers including Hi－Nicalon types．Ann Chim Sci Mat，2000，**25**：523～528

364 郝元凯，肖加余．高性能复合材料学．北京：化学工业出版社，2004

365 Toshio Shimmo，Yoshiaki Morisada，Kiyohito Okamura．Oxidation behavior of Si－C－O fiber（Nicalon）under oxygen partial pressures from 102 to 10^5 Pa at 1773K．J Am Ceram Soc，2000，**83**（12）：3049～3056

366 Dong M，Chollon G，Labrugere C，Lahaye M，Guette A，Naslain R，Dong D L Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres．J Mater Sci，2001，**36**：2371～2381

367 Shaoming Dong，Yutai Katoh，Akira Kohyama．Preparation of SiC/SiC composites by Hot Pressing，using Tyranno－SA fiber as reinforcement．J Am Ceram Soc，2003，**86**：26～32

368 Araki H，Yang W，Suzuki H，Hu Q，Busabok C，Noda T．Fabrication and flexural properties of Tyranno－SA/SiC composites with carbon interlayer by CVI．J Nucl Mater，2004，329～333，567～571

369 倪礼忠，陈麒．复合材料科学与工程，北京：科学出版社，2002

370 贺福．碳纤维及其应用技术．北京：化学工业出版社，2004

371 Theodore M Besmann，Elizabeth R Kupp，Edgar Lara－Curzio，Karren L More．Ceramic composites with multiayer interface coating．J Am Ceram Soc，2000，**83**（12）：3014～3020

372 HT－CMC 4 Conference Ceramic matrix composites of SiC from high temperature ceramic matrix composites．Munich Oct，2001，136～148

373 Sebastien Bertrand，Rene Pailler，Jacques Lamon．Influence of strong fiber/coating interfaces on the mechanical behavior

and lifetime of Hi－Nicalon/（PyC/SiC)$_n$/SiC minicomposites. J Am Ceram Soc，2001，**84**（4）：787～794

374 Bertrand S，Droillard C，Pailler R，Bourrat X，Naslain R. TEM structure of（PyC/SiC)$_n$ multilayered interphases in SiC/SiC composites. J Eur Ceram Soc，2000，**20**：1～13

375 Kohyama A，Singh M，Lin H T，Katoh Y. Advanced SiC/SiC ceramic composites：Developments and applications in energy systems. Ceram Trans，2002，**144**：19～37

376 谢征芳，陈朝辉，肖加余，胡海峰，郑文伟．先驱体陶瓷．高分子材料科学与工程，2000，**16**（6）：7～12

377 Kohyama A，Singh M，Lin H T，Katoh Y. Advanced SiC/SiC ceramic composites：Developments and applications in energy systems. Ceram Trans，2002，**144**：97～103

378 Katoh Y，Kotani M，Kishimoto H，Yang W，Kohyama A. Properties and radiation effects in high－temperature pyrolyzed PIP－SiC/SiC. J Nucl Mater，2001，**289**：42～47

379 所俊，郑伟，肖加余，陈朝辉．C_f/SiC复合材料先驱体转化法浸渍工艺条件优化．宇航材料工艺，2000，30

380 Ortona A，Donato A，et al. SiC－SiC_f manufacturing by hybrid CVI－PIP techniques：process optimization. Fusion Engineering and Design，2000，**51～52**：159～163

381 Nannetti C A，Riccardi B，et al. Development of 2D and 3D Hi－Nalon fiber/SiC matrix composites manufactured by a combined CVI－PIP route. J Nucl Mater，2002，**307&311**：1196～1199

382 Masaki Kotani，Takahiro Inoue，Akira Kohyama，Yutai Katoh，Kiyohito Okamura. Effect of SiC particle dispersion on microstructure and mechanical properties of polymer－derived SiC/SiC composite. Mater Sci Eng A，2003，**357**：376～385

383 马青松，陈朝辉，郑文伟，胡海峰．先驱体转化法制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的研究．材料科学与工程，2001，**19**（4）：110～121

384 周长江，魏红，陈朝辉．活性填料控制的先驱体裂解制备陶瓷基复合材料研究进展．宇航材料工艺，2000，**4**：8～13

385 Suyama S，Itoh Y，Kohyama A，Katoh Y. Effect of residual silicon phase on reaction－sintered silicon carbide. Ceram Trans，2002，**144**：181～185

386 Sang Pillee，Han Ki Yoon. Processing and properties of SiC and SiC/SiC composite materials by melt infiltration process. Inter J Modern Phy B，2003，**17**：1833～1838

387 Yoshida K，Imai M，Yano T. Improvement of the mechanical properties of hot－pressed silicon－carbide－fiber－reinforced silicon carbide composites by polycarbosilane impregnation. Comp Sci Tech，2001，**61**：1323～1329

388 Xin－Bo He. Effect of sintering additives on mechanical properties of C_f/SiC composites. Mter Chem Phy，2002，**74**：300～305

389 Yutai Katoh，Shaoming Dong，Akira Kohyama. A novel processing technique of silicon carbide－based ceramic composites for high temperature application. Ceram Trans，2002，**144**：77～86

390 Shaoming Dong，Yutai Katoh，Akira Kohyama. Process optimization and mechanical evaluation of hot pressed 2D Tyranno－SA/SiC composites. J Euro Ceram Soc，2003，**23**：1223～1231

391 Shaoming Dong，Yutai Katoh，Akira Kohyama. Preparation of SiC/SiC composites by Hot Pressing，using Tyranno－SA fiber as reinforcement. J Am Ceram Soc，2003，**86**：26～32

392 Katoh Y，Kohyama A，Nozawa T，Sato M. SiC/SiC composites through transient eutectic－phase route for fusion applications. J Nucl Mat，2004，**329～333**：587～591

393 Chatterjee A Dey M，Naskar M K，Basu K. Near－net－shape fiber－reinforced ceramic matrix composites by the sol infiltration technique . Mat lett，2003，**57**：2919～2926

394 Michael G Jenkins，Edgar Lara－Curzio，Stephen T Gonczy. Mechanical，Thermal and Environmental Testing and Performance of Ceramic Composites and Components . U S A 2000

395 Dong S M，Katoh Y，Kohyama A，Schwab S T，Snead L. L. Microstructureal evolution and mechanical performances of SiC/SiC composites by polymer impregnation/microwave pyrolysis（PIMP）process. Ceram Inter，2003，**28**：899～905

396 布赖恩·哈里斯．工程复合材料．陈宝祥等译．北京：化学工业出版社，2004

397 Torben K，Jacobsen，Povl BrΦndsted. Mechanical properties of two plain－woven chemical vapor infiltrated silicon carbide－matrix composites. J Am Ceram Soc，2001，**84**（5）：1043～51

398 Shoko Suyama，Tsuneji Kameda，Yoshiyasu Itoh. Evaluation of microstructure，mechanical and thermal properties of SiC/SiC composites. J Ceram Soc Jpn，2001，**109**：619～626

399 Tanaka T，Kagawa K，Liu Y F，Masuda C. Interface damage mechanism during high temperature fatigue test in SiC fiber－reinforced Ti alloy matrix composites. Mater Sci Eng A，2001，**314**：110～117

400 Ochiai S，Tanaka M，tanaka H，Kimura S，Hojo M. A modeling study on residual stress－induced interfacial debonding and stress－strain behavior of weakly bonded UD composites. Comp Part A，2002，**33**：1337～1343

401 Ochiai S，tanaka H，Kimura S，Tanaka M，Hojo M. Modeling of residual stress－induced stress－strain behavior of unidirectional brittle fiber/brittle matrix composites with weakly interface. Comp Sci Tech，2003，**63**：1027～1040

402 尹洪峰，徐永东，成来飞，张立同．界面相对碳纤维增韧碳化硅复合材料性能的影响．硅酸盐学报，2000，**28**（1）：1～5

403 Ogasawara T，Ishikawa T，Suzki N. Tensile creep behavior of 3－D woven Si－Ti－C－O fiber/SiC－based matrix composite with glass sealant. J Mater Sci，2000，**35**：785～793

404 Yoshida K，Yano T. Room and high－temperature mechanical and thermal properties of SiC fiber－reinforced SiC composite sintered under pressure. J Nucl Mater，2000，283～287，560～564

405 Ochiai S，Kimura S，tanaka H，et al. Degradation of SiC/SiC composite due to exposure at high temperatures in vacuum in comparison with in air. Comp Part A，2004，**35**：33～40

406 Wilshire B. Creep property comparisons for ceramic－fiber－reinforced ceramic－matrix composites. J Euro Ceram Soc，2002，**22**：1329～1337

407 Chermant J L，Boitier G，Darzens S，Farizy G. The creep mechanism of ceramic matrix composites at low temperature and stress，by a material science approach. J Euro Ceram Soc，2002，**22**：2443～2460

408 Linus U J T Ogbuji. Pest－resistance in SiC/BN/SiC composites. J Euro Ceram Soc，2003，**23**：613～617

409 Shuqi Guo，Yutaka Kagwa. Tensile fracture behavior of continuous SiC fiber－reinforced SiC matrix composites at elevated temperatures and correlation to in situ constituent properties. J

Euro Ceram Soc, 2002, **22**: 2349 ~ 2356
410 Yoshida K, Yano T. Room - and high - temperature mechanical and thermal prepertyes of SiC fiber - reinforced SiC composites sintered under pressure. J Nucl Mater, 2000, 283 ~ 287: 560 ~ 564
411 Katsumi Yoshida, Masamitsu Imai, Toyohiko Yano. Room - and high - temperature thermal conductivity of silicon carbide fiber - reinforced silicon carbide composites with oxide sintering additives. J Am Ceram Soc Jpn, 2001, **109** (10): 863 ~ 867
412 邹世钦 张长瑞，周新贵，曹英武．碳纤维增强 SiC 陶瓷复合材料的研究进展．高科技纤维与应用，2003，**28** (2): 15 ~ 20
413 刘罗成．用于火箭发动机的陶瓷基复合材料涡轮整体叶盘．飞机导弹，2002，**4**: 60 ~ 62
414 Naslain R. Densign, preparation and properties of non - oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. Comp Sci Tech, 2004, **64**: 155 ~ 170
415 陈尔凡，田雅娟，周本廉．晶须增强体及其复合材料研究进展．高分子材料科学与工程，2002，**18**: 1 ~ 6
416 Huang Z, Shen Z, Lin L, et al. Spark - plasma - sintering consolidation of SiC - whisker - reinforced mullite composites. Journal of American Ceramic Society, 2004, **87**: 42 ~ 46
417 靳治良，李胜利，李武．晶须增强体复合材料的性能与应用．盐湖研究，2003，**11**: 57 ~ 66
418 Chen S, Yea F, Zhou Y. Low temperature hot - pressed BAS matrix composites reinforced with in situ grown Si_3N_4 whiskers. Ceramics International, 2002, **28**: 51 ~ 58
419 Ahn H S, Choi D J. Fabrication of silicon carbide whiskers and whisker - containing composite coatings without using a metallic catalyst. Surface and Coatings Technology, 2002, **154**: 276 ~ 281
420 Yang W, Xie Z, Li J, et al. Growth of platelike and branched single - crystalline Si_3N_4 whiskers. Solid State Communications, 2004, **132**: 263 ~ 268
421 Mahfuz H, Adnan A, Rangari V K, et al. Carbon nanoparticles/whiskers reinforced composites and their tensile response. Composites Part A , 2004, **35**: 519 ~ 527
422 李广宇，李子东，叶进．晶须的性能及其应用进展．热固性树脂，2000，**4**: 48 ~ 51
423 Li S, Huang Y, Wang C, et al. Creep behavior of SiC whisker - reinforced Si_3N_4/BN fibrous monolithic ceramics. Journal of the European Ceramic Society,, 2001, **21**: 841 ~ 845
424 张长瑞，郝元恺．陶瓷基复合材料——原理、工艺、性能与设计．长沙：国防科技大学出版社，2001
425 Deng J, Liu L, Liu J, et al. Failure mechanisms of TiB_2 particle and SiC whisker reinforced Al_2O_3 ceramic cutting tools when machining nickel - based alloys. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2005,: 1 ~ 9
426 Wang C, Huang Y. Improved sinterability of SiC_w/Si_3N_4 composites by whisker - oriented alignment. Materials Science and Engineering A, 2005, **390**: 319 ~ 325
427 Zou L, Huang Y, Park D, et al. R - curve behavior of Si_3N_4 whisker - reinforced Si_3N_4 matrix composites. Ceramics International, 2004, **31**: 197 ~ 204
428 Li S, Huang Y, Luo Y, et al. Thermal shock behavior of SiC whisker reinforced Si_3N_4/BN fibrous monolithic ceramics. Materials Letters, 2003, **57**: 1670 ~ 1674
429 周洋，袁广江，徐荣九、杜林虎，李宏泉，陈大明．高温结构陶瓷基复合材料的研究现状与展望．硅酸盐通报，2001，**4**: 31 ~ 36
430 李冬云，乔冠军，金志浩．层状复合陶瓷材料的研究进展．无机材料学报，2002，**17** (1): 10 ~ 15
431 戴耀，刘海观．用最大正应力法则确定层状复合材料中疲劳裂纹的扩展方向．兵工学报，2000，**8**: 55 ~ 58
432 高永毅，焦英群．SiC - W 层状固和材料增韧几例分析．中国农业大学学报，2002 ~ 07
433 Badinia C, Finoa P, Ortonab A, Amelio C. High temperature oxidation of multilayered SiC processed by tape casting and sintering. Journal of the European Ceramic Society, 2002, **22**: 2071 ~ 2079
434 Reynaud C, Thevenot F. Processing and microstructure of SiC laminar composites. International journal of refractory metals, 2001, **19**: 425 ~ 435
435 周洋，袁广江，徐荣九，杜林虎，李宏泉，陈大明．高温结构陶瓷基复合材料的研究现状与展望．硅酸盐通报，2001，**4**: 31 ~ 36
436 袁广江，罗永明，陈大明，周洋，欧阳俊，潘伟．SiC 基层状复合材料界面层的选择．硅酸盐学报，2001，**29** (3): 226 ~ 231
437 Jingxian Zhang, Rong Huang, Hui Gu, Dongliang Jiang, Qingling Lin, Zhengren Huang. High toughness in laminated SiC ceramics from aqueous tape casting. Scripta Materialia, 2005, **52**: 381 ~ 385
438 唐田 张东明，傅正义．层状材料陶瓷研究进展．陶瓷，2001，**6**: 7 ~ 9
439 成茵，肖汉宁，李玉平．层状复合陶瓷增韧机理和制备工艺的研究．陶瓷学报，2003，**24**: 111 ~ 115
440 李东云，乔冠军，金志浩．层状复合陶瓷的研究进展．无机材料学报，2002，**17**: 10 ~ 16
441 陈晓明，李世普．在非水溶液体系中电泳沉积 Ti_6Al_4V/BG/HA 梯度涂层．硅酸盐学报，2001，**6**: 565 ~ 568
442 苏盛彪，包亦望，杨建军．强界面陶瓷层状复合材料优化设计的最佳层厚比探讨．硅酸盐学报，2003，**31**: 743 ~ 747
443 David J Green 著．陶瓷材料力学性能导论．龚江宏译．北京：清华大学出版社，2003
444 Tangen I, Yu Y, Grande T, Mokkelbost T, Høier R, Einarsrud M. Preparation and characterisation of aluminium nitride - silicon carbide composites. Ceramics International, 2004, **30** (6): 931 ~ 938
445 Abe O, Takata S, Ohwa Y. Toughening of NiAl - alumina composites by self - constructed compressive surface layers under oxidation. J Eur Ceram Soc, 2004, **24**: 489 ~ 494
446 Zhu H X, Abbaschian R. Microstructures and properties of in - situ NiAl - Al_2O_3 functionally gradient composites. Composites, 2000, **Part B 31**: 383 ~ 390
447 Sbaizeroa O, Pezzotti G. Influence of residual and bridging stresses on the R - curve behavior of Mo - and FeAl - toughened alumina. J Eur Ceram Soc, 2000, **20**: 1145 ~ 1152
448 Kennedy G, Keller A, Russell R, et al. Dynamic mechanical properties of microstructurally - biased two phase TiB_2 + Al_2O_3 ceramics. In: Staudhammer K P, Murr L E, Meyers M A. Proceedings of International Conference on Fundamental Issues and Applications of Shock - wave and High - strain - rate Phenomena (EXPLOMET 2000). Amsterdam: Elsevier Science BV, 2001

449 Xu G. Unique high temperature microwave sintering of aluminum nitride based ceramics with high thermal conductivity. USA: University of Maryland, 2002,
450 于启勋. 新型刀具材料－陶瓷. 机械工艺师, 2001, **8**: 67～70
451 岡田明. 构造用セラミックスへの挑战. セラミックス, 2005, **40** (4): 259～275
452 张立德, 解思深主编. 纳米材料和纳米结构——国家重大基础研究项目新进展. 北京: 化学工业出版社, 2005
453 于志强, 扬振国等. $ZrB_2-Al_2O_3$ 复合粉体的自蔓延高温还原合成与表征. 硅酸盐学报, 2005, **33** (4): 407～410
454 翟永清等. EDTA 络合溶胶-凝胶制备 Y_2O_3:Eu 纳米晶. 无机材料学报刊, 2003, **18** (2): 439～444
455 Ju X, Huang P, Xu N, Shi J. Studies on the prepartion of mesoporous titania membrance by the reversed micelle method. J Membrance Sci, 2002, **202**: 63～71
456 Kim E J, Hahn S－H. Microstructure and photoactivity of titania nanoparticles prepared in nonionic W/O microemulsions. Mater Sci Engineering, 2001, **A303**: 24～29
457 Brien S O', Brus L, Murray C. Synthesis of monodisperse nanoparticles of barium titanate: toward a generalized strategy of oxide nanoparticle synthesis. J Am Chem Soc, 2001, **123**: 12085～12086
458 Cheon J, Kang N－J, Lee S－M, Yoon J－H, Oh S J. Shape evolution of single－crystalline iron oxide nanocrystals. J Am Chem Soc, 2004, **126**: 1950～1951
459 Jun Y W, Lee S－M, Kang N－J, Cheon J. Controlled synthesis multi－armed CdS nanorod architetures using monosurfactant system. J Am Chem Soc, 2001, **123**: 5150～5151
460 Northrup M A. Microfliudics: A few good tricks. Nature Mater, 2004, **3**: 282～283
461 Dendukuri D, Tsio K, Hatton T A, Doyle P S. Controlled syntheisis of nonspherical microparticles using microfluidics. Langmuir, 2005, **21**: 2113～2116
462 Khan S A, Gunther A, Schmidt M A, Jensen K F. Microfliudic synthesis of colloidal silica. Langmuir, 2004, **20**: 8604～8611
463 Xu S Q, Nie Z H, Seo M. Generation of monodisperse particles by using nicrofluidics: control over size, shape, and composition, angew. Chem. Int Ed, 2005, **44**: 724～728
464 王介强, 于庆华等. 液相沉淀法制备 ZrO_2/Al_2O_3 纳米复合粉体. 硅酸盐学报, 2005, **33** (3): 335～339
465 荣天君, 黄校先等. 共沉淀 MgO (10. 4mol%) －ZrO_2 粉体中 MgO 的固溶度. 无机材料学, 2003, **18** (1): 238～241
466 晏泓, 许并社. 纳米 α-Al_2O_3/W 复合粉体的制备. 无机材料学报, 2003, **18** (5): 1127～1130
467 李耀刚, 高濂等. 氨解法制备纳米 $TiO.4Cr_{0.6}O_xN_y$ 粉体. 无机材料学报, 2004, **32** (6): 734～737
468 Morinaga K, Torikai T, Nakagawa K, Fujino S. Fabrication of fine α－alumina powders by thermal decomposition of ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH). Acta Mater, 2000, **48**: 4735～4741
469 Shafi K V P M, Ulman A, Lai J, Yang N－L, Cui M－H. A new route to alumoxane gel: a versatile precursor to α－alumina and alumina－based ceramic oxides. J Am Chem Soc, 2003, **125**: 4010～4011
470 Tsuchida T. Hydrothermal synthesis of submicrometer crystals of boehmite. J Euro Ceram Soc, 2000, **20**: 1759～1764
471 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002
472 Zhang Q, Gao L, Zheng S. Preparation of mesoporous TiO_2 photocatalysts by selective dissolving of titania－silica binary oxides. Chem Lett, 2001, **30**: 1124～1125
473 Zheng Y, Shi E, Cui S, Li W, Hu X. Hydrothermal preparation of nanosized brookite powders. J Am Ceram Soc, 2000, **83**: 2634～2636
474 Fu X, Qutubuddin S. Synthesis of titania－coated silica nanoparticles using a nonionic water－in－oil. Microemulsion, Colloids and Surfaces A, 2001, **179**: 65～70
475 Uekawa N, Kajiwara J, Mochizuki N, Kakegawa K, Sasaki Y. Synthesis of ZnO nanoparticles by decomposition of zinc peroxide. Chem Lett, 2001, **30**: 606～607
476 Zhang F, Jin Q, Chan S－W. Ceria nanopartilces: size, size distribution, and shape. J Appl Phys, 2004, **95**: 4319～4326
477 Kim J Y, Kumta P N, Phillips B L, Risbud S H. A versatile chemical strategy for ultrafine AlN and Al－O－N powders. J Phys Chem B, 2000, **104**: 7895～7907
478 Cano I G, Baelo S P, Rodr'guez M A, Aza S D. Self－propagating high temperature－synthesis of Si_3N_4: role of ammonium salt addition. J Euro Ceram Soc, 2001, **21**: 291～295
479 Hirata T, Akiyama K, Motimoto T. Synthesis of $\beta-Si_3N_4$ particles from $\alpha-Si_3N_4$ particles. J Euro Ceram Soc, 2000, **20**: 1191～1195
480 Kaskel S, Schlichte K, Chaplais G, Khanna M. Synthesis and characterization of titanium nitride based nanoparticles. J Mater Chem, 2003, **13**: 1496～1499
481 Djaoued D, Taj R, Brüning R, Badilescu S, Ashrit P V, Bader G, Vo－Van T. Study of the phase transition and the thermal nitridation of nanocrystalline sol－gel titania films. J Non－Cryst Solids, 2002, **297**: 55～66
482 Neylon M K, Bej S K, Bennett C A, Thompson L T. Ethanol amination catalysis over early transition metal nitrides. Appl Catal A: General, 2002, **232**: 13～21
483 Afanasiev P. New single source route to the molybdenum nitride Mo_2N. Inorg Chem, 2002, **41**: 5317～5319
484 Dyck J S, Kim K, Limpijumnong S, Lambrecht W R L, Kash K, Angus J C. Identification of Raman－active phonon modes in oriented platelets of InN and polycrystalline InN. Solid State Commun, 2000, **114**: 355～360
485 Carcía R, Hirata G A, Farías M H, McKittrick J. A novel method for the synthesis of sub－microcrystalline wurtzite－type $In_xGa_{1-x}N$ powders. Mater Sci Engineer B 2002, **B90**: 7～12
486 Patel N, Kawai R, Oya A. Preparation of silicon carbide nanofibers by use of polymer blend technique. J Mater Sci, 2004, **39**: 691～693
487 Zhang B, Li J B, Sun J J, Zhang S X, Zhai H Z, Du Z W. Nanometer silicon carbide powder synthesis and its dielectric behavior in the GHz range. J Euro Ceram Soc, 2002, **22**: 93～99
488 Kavecky Š, Janeková B, Madejová J, Šajgalik P. Silicon

carbide powder synthesis by chemical vapor deposition from silane/acetylene reaction system. J Euro Ceram Soc, 2000, **20**: 1939 ~ 1946

489 Li J W, Tian J M, Dong L M. Synthesis of SiC precursors by a two – step sol – gel process and their conversion to SiC powders. J Euro Ceram Soc, 2002, **20**: 1853 ~ 1857

490 Koc R, Kodambaka S K. Tungsten carbide (WC) synthesis from novel precursors. J Euro Ceram Soc, 2000, **20**: 1859 ~ 1869

491 Swift G A, Koc R. Formation of WC powders using carbon coated precursors. J Mater Sci, 2000, **35**: 2109 ~ 2113

492 Mondal S, Banthia A K. Low – temperature synthetic route for boron carbide. J Euro Ceram Soc, 2005, **25**: 287 ~ 291

493 Alizadeh A, Taheri – Nassaj E, Ehsani N. Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method. J Euro Ceram Soc, 2004, **24**: 3227 ~ 3234

494 戴春雷, 杨金龙, 黄勇. 凝胶注模成型延迟固化的研究. 无机材料学报, 2005, **2091**: 83 ~ 89

495 Yuan Z – X, Vleugels J, Biest O V D. Synthesis and Characterization of CeO_2 – Coated ZrO_2 Powder – Based TZP. Materials Letter, 2000, **46** (5): 249 ~ 254

496 Tianjun Rong, Xiaoxian Huang, Jinkun Guo, Wang S W, Zhao S K. The State MgO in the MgO (10.4 mol%) – doped ZrO_2 powder prepared from coprecipitation. Journal of the American Ceramic Society, 2002, **85** (5): 1324 ~ 26

497 成泉辉. 硫酸锆生产工艺研究. 稀有金属与硬质合金, 2002, **30** (1): 28 ~ 32

498 Juarez R E, Lamas D G, Lascalea G E, Walsoe de Reca N E. Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Powders for TZP Ceramics by a Nitrate – Citrate Combustion Route. J Eur Ceram Soc, 2000, **20** (2): 133 ~ 138

499 YangqiaoLiu, Lian Gao. Deflocculatio Study of Aqueous Nanosized Y – TZP Suspensions. Materials Chemistry and Physics, 2003, **78** (2): 480 ~ 485

500 孙义海, 张玉峰, 郭景坤. 低温烧结细晶 Y – TZP. 无机材料学报, 2002, **17** (2): 357 ~ 36

501 孙义海, 张玉峰, 郭景坤. 添加剂对 3Y – TZP 烧结行为及力学性能的影响. 硅酸盐学报, 2002, **30** (5): 569 ~ 572

502 Yuichi Ikuhara, Takahisa Yamamoto, Akihide Kuwabara, Hidehiro Yoshida, Taketo Sakuma. Structure and chemistry of grain boundaries in SiO_2 – doped TZP. Science and Technology of Advanced Materials, 2001, **2** (2): 411 ~ 424

503 Jing Sun, Lian Gao. Influence of Forming Methods on the Microstructure of 3Y – TZP Specimens. Ceramics International, 2003, **29** (8): 971 ~ 974

504 Muccillo E N S. Impedance Spectroscopy of Tetragonal Zirconia Polycrystals Doped with Ceria. Materials Letters, 2002, **56**: 454 ~ 459

505 Lima L F C P. Elastic Modulus of Porous Ce – TZP Ceramics. Materials Letters, 2003, **58**: 172 ~ 175

506 Tadokoro S K. Physical Characteristics and Sintering Behavior of Ultrafine Zirconia – Ceria Powders. Journal of the European Ceramic Society, 2002, **22** (9 ~ 10): 1723 ~ 1728

507 蒋晓原. 高比表面积 Ce – Zr – O 复合氧化物的制备与表征. 浙江大学学报, 2002, **29** (4): 423 ~ 429

508 Jong – Kook Lee. Ceria – stabilized Zirconia Ceramics with Irregular Grain Shapes. Materials Letters, 2000, **42**: 215 ~ 220

509 唐兴伦等. 10% CeO_2 – ZrO_2 Raman 散射与 t 相晶格振动. 硅酸盐学报, 2002, **30** (6)

510 Andy Tiefenbach. Measurement of the t→m and m→t Transformations in Ce – TZP by Dilatometry and Impedance Spectroscopy. Journal of European Ceramic Society, 2002, **22**: 337 ~ 345

511 Sylvain Deville. Atomic Force Microscopy of Transformation Toughening in Ceria – stabilized Zirconia. Journal of European Ceramic Society, 2004, **24** (13): 3483 ~ 3489

512 Sharma S C, Gokhale N M, Rajiv Dayal, Ramji Lal. Synthesis, Microstructure and Mechanical Properties of Ceria Sabilized Tetragonal Zirconia Prepared by Spray Drying Technique. Bull Mater Sci, 2002, **25** (1): 15 ~ 20

513 Settu T. Characterization of MgO – ZrO_2 Precursor Powder Prepared by In – Situ Peptisation of Coprecipitated Oxalate Gel. Ceramics International, 2000, **26**: 517.

514 李汶霞, 殷声, 王辉. 低温燃烧合成复相 PSZ 陶瓷微粉. 硅酸盐学报, 2002, **28** (6): 534 ~ 537

515 荣天君, 黄校先, 郭景坤, 王士维. 共沉淀 MgO (10.4mol%) – ZrO_2 粉体中 MgO 的固溶度. 无机材料学报, 2003, **18** (1): 238 ~ 242

516 秦海霞. 低温液相烧结四方相多晶氧化锆增韧陶瓷的制备研究. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2000

517 孙义海. 纳米 TZP 粉体的制备及 Y – TZP 材料的低温液相烧结. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2002

518 韩明, 陈玉如, 吴厚政, 张琪. (Ce, Mg) – PSZ 陶瓷的力学性能和显微结构. 兵器材料科学与工程, 2001, **24** (3): 3 ~ 6

519 荣天君. 液相烧结制备氧化镁氧化钇共稳四方氧化锆多晶陶瓷的研究. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2002

520 Jin X H, Gao L, Kan Y M, Chen Y R, Yuan Q M. Effects of Nb_2O_5 on the Stability of t – ZrO_2 and the Mechanical Properties of ZTM. Mater Lett, 2002, **52**: 10 ~ 13

521 Jayaseelan D D, Rani D A, Nishikawa T, Awaji H, Gnanam F D. Powder Characteristics, Sintering Behaviour and Microstructure of Sol – Gel Derived ZTA Composites. J Euro Ceram Soc, 2000, **20**: 267 ~ 275

522 Bhattacharyya S, Pratihar S K, Sinha R K, Behera R C, Ganguly R I. Preparation of Alumina – High Zirconia Microcomposite by Combined Gel – Precipitation. Mater Lett, 2002, **53**: 425 ~ 431

523 Greenwood R, Kendall K. Acoustophoretic Studies of Aqueous Suspensions of Alumina and 8mol% Yttria Stabilised Zirconia Powders. J Euro Ceram Soc, 2000, **20**: 77 ~ 84

524 Huang X W, Wang S W, Zhao S K, Huang X X. Effect of Liquid – Forming Additives on the Sintering and Mechanical Properties of Al_2O_3/3Y – TZP (30vol.%) Composite. Mater Res Bull, 2002, **37**: 1709 ~ 1719

第 3 篇

功 能 陶 瓷

主 编 李龙土 徐廷献

编 写 李龙土 徐廷献 岳振星 林元华
南策文 董显林 温兆银 靳常青
刘清青 迟振华 秦晓梅 白 洋
赵宏杰 李世普 戴红莲 罗维根
周 济

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 概　　述

1　功能陶瓷的含义和分类

功能陶瓷是指以电、磁、光、声、热、力、化学和生物等信息的检测，转换，耦合，传输及存储等功能为主要特征的陶瓷材料，主要包括铁电、压电、介电、半导体、超导、磁性陶瓷以及化学和生物陶瓷等。

外场（电、磁、力、热、光等）作用会诱发功能陶瓷材料各种物理效应，如表3.1-1所示，这些物理效应可分为直接效应和耦合效应。功能陶瓷所表现出的各种直接效应和耦合效应赋予功能陶瓷材料丰富的内涵，成为许多重要应用的基础。例如，在电场作用下功能陶瓷材料所呈现的介电极化或电流传导属于直接效应。介电极化是电介质物理学研究的重要内容，也是功能陶瓷作为介质材料应用的基础。传输特性则决定了功能陶瓷的绝缘性、导电性，甚至超导电性，直接效应还包括磁化特性、应力-应变特性等。耦合效应使功能陶瓷呈现许多奇特的物理性质，例如，极化的铁电陶瓷中机械量与电学量之间的耦合（即机电耦合）产生压电效应，成为各种压电换能器的应用基础，而温度和电场之间耦合则产生热释电效应，使陶瓷材料可用于红外探测器等。

表3.1-1　功能陶瓷中的各种物理效应

输出 / 输入	电荷电流	磁化强度	应变	温度	光
电场	介电常数 电导率	电磁 效应	逆压电 效应	电卡（热） 效应	电光效应
磁场	磁电 效应	磁导率	磁致伸缩	磁卡（热） 效应	磁光效应
应力	压电效应	压磁效应	弹性常数	—	光弹效应
热	热电效应	—	热膨胀	比热容	—
光	光电效应	—	光致伸缩	—	折射率

功能陶瓷材料具有成分可控性、结构宽容性、性能多样性和应用广泛性等诸多特点，根据其组成的可控性和结构的宽容性，可以进行适当的组成选择和结构调制，从而获得从高绝缘性到半导性、导电性甚至超导电性的陶瓷材料。根据功能陶瓷的能量转换和耦合特性，可以制备具有包括压电、光电、热电、磁电和铁电等功能各异的材料和器件。根据对外场的敏感效应，可制备热敏、气敏、湿敏、压敏、磁敏和光敏等一系列敏感陶瓷材料。功能陶瓷在电、磁、光、热、力、化学、生物等信息的检测、转化、处理和存储显示中具有广泛的应用，是电子工业信息技术中基础元器件的关键材料，对于发展电子信息技术等许多高新技术领域有重要的战略意义。

功能陶瓷是一个涉及材料科学、物理学、化学、电子学等多个学科的交叉领域。随着现代电子信息技术、新能源以及军用技术的发展，功能陶瓷的战略地位日益得到重视，世界各国均投入大量人力、物力、财力研究开发各类功能陶瓷材料。

功能陶瓷种类繁多，包括介电、铁电、压电、半导体、导电、铁氧体等电磁功能陶瓷，也包括气敏、湿敏、生物等化学和生物陶瓷。功能陶瓷的主要分类见表3.1-2。

1）绝缘陶瓷　许多离子键或共价键化合物具有大的禁带宽度，是良好的电绝缘体，以这些化合物为主晶相的功能陶瓷通常具有高电阻率、低高频损耗和高抗电强度，因此被广泛用作高频绝缘材料，如集成电路管壳、基片、绝缘子、密封件等，用于各种电子电路和元器件的绝缘、支撑与封装等，这类功能陶瓷通常称为绝缘陶瓷。最常用的绝缘陶瓷有氧化铝陶瓷、氮化铝陶瓷、堇青石瓷、橄榄石瓷、氧化铍瓷等。

2）介质陶瓷　许多氧化物陶瓷具有离子位移极化和电子位移极化特性，这类功能陶瓷通常具有相对较高的介电常数、低的介质损耗以及优异的温度和频率稳定性，因而被广泛用作高频电容器介质材料，因而又称为电容器介质陶瓷。按其温度特性的不同，这类介质陶瓷材料可分为温度稳定型和温度补偿型介质陶瓷，工业上最常用的电容器介质陶瓷材料有金红石陶瓷、钛酸钙陶瓷、镁镧钛瓷、钙钛硅瓷、锆酸盐瓷等。

表3.1-2　功能陶瓷的分类

类别		成分举例	应用
电功能陶瓷	绝缘陶瓷	Al_2O_3、BeO、MgO、AlN、Si_3N_4	集成电路基板、封装、高频绝缘等
	介电陶瓷	TiO_2、$CaTiO_3$、$Ba_2Ti_9O_{20}$	高频陶瓷电容器、微波器件等
	铁电陶瓷	$BaTiO_3$、$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$(PbLa)(Zr,Ti)O_3$	陶瓷电容器、红外传感器、薄膜存储器、电光器件等
	压电陶瓷	$Pb(Zr,Ti)O_3$、$PbTiO_3$、$LiNbO_3$、$(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$	超声换能器、谐振器、滤波器、压电点火器、压电驱动器、微位移器等
	半导体陶瓷	NTC（Mn、Co、Ni、Fe、$LaCrO_3$、ZrO_2-Y_2O_3、SiC）	温度传感器、温度补偿等
		PTC（Ba-Sr-Pb）TiO_3	温度补偿和自控加热元件等
		CTR（V_2O_5）	热传感元件
		压敏电阻 ZnO	浪涌电流吸收器、噪声消除、避雷器等
		SiC 发热体	电炉、小型电热器等
		半导性 $BaTiO_3$、$SrTiO_3$	晶界层电容器
	快离子导电陶瓷	β-Al_2O_3、ZrO_2	钠硫电池固体电解质、氧传感器、燃料电池等
	高温超导陶瓷	Y-Ba-Cu-O、La-Ba-Cu-O	超导器件等

续表 3.1-2

类别		成分举例	应用
磁功能陶瓷	软磁铁氧体	Mn-Zn、Cu-Zn、Cu-Zn-Mg、Ni-Zn 铁氧体	记录磁头、温度传感器、电视机、收录机、通讯机、磁芯、电波吸收体
	硬磁铁氧体	$BaFe_{12}O_{19}$、$SrFe_{12}O_{19}$	铁氧体磁石
	微波铁氧体	$Y_3Fe_5O_{12}$、$LiFe_{2.5}O_4$	环行器、隔离器等微波器件
	记忆用铁氧体	Li、Mn、Ni、Mg、Zn 与铁形成的尖晶石型铁氧体	计算机磁芯等
光功能陶瓷		透明 Al_2O_3 陶瓷	高压钠灯
		透明 MgO 陶瓷	照明或特殊灯管、红外输出窗材料
		透明 Y_2O_3-Th_2O_3 陶瓷	激光元件
		(PbLa) (Zr, Ti) O_3 透明铁电陶瓷	光存储元件、视频显示和存储系统等
生物及化学功能陶瓷	湿敏陶瓷	$MgCr_2O_4$-TiO_2、TiO_2-V_2O_5、Fe_2O_3、ZnO-Cr_2O_3 ($LiZnVO_4$)	工业湿度检测、烹饪控制元件等
	气敏陶瓷	SnO_2、α-Fe_2O_3、TiO_2、ZrO_2、CoO-MgO、ZnO、WO_3	车传感器、锅炉燃烧控制、气体泄漏报警、各类气体探测等
	载体用陶瓷	堇青石瓷、Al_2O_3 瓷、SiO_2-Al_2O_3 瓷等	汽车尾气催化载体、化学工业用催化载体、酵素固定载体等
	催化用陶瓷	沸石、过渡金属氧化物	接触分解反应催化、排气净化催化等
	生物陶瓷	Al_2O_3、羟基磷灰石	人造牙齿、关节骨等

另一类重要的介质陶瓷是应用于微波和毫米波频段的陶瓷材料，称为微波介质陶瓷，该类介质陶瓷通常在微波频段内具有较高的介电常数（10～100）、非常低的介质损耗（或高的品质因数）和接近零的谐振频率温度系数，作为谐振器、滤波器、天线、微波基板、微波电容等广泛应用于微波通信领域中。微波介质陶瓷按其介电特性通常分为高介电常数、中等介电常数和高 Q 微波陶瓷，最常用的高介电常数微波介质陶瓷主要有钨青铜结构的 Ba-La-Ti-O 系材料，中等介电常数材料有多钛钡（$BaTi_4O_9$、$Ba_2Ti_9O_{20}$）陶瓷和钛锡锆 [$(Zr,Sn)TiO_4$] 陶瓷，高 Q 材料有 Ba（$Mg_{1/3}Ta_{2/3}$）O_3、Ba（$Zn_{1/3}Ta_{2/3}$）O_3 等。

3）铁电陶瓷　铁电陶瓷的基本特征是具有自发极化，且自发极化随外场而取向。铁电陶瓷呈现异常高的介电常数，是高比容电容器重要的介质材料，以改性 $BaTiO_3$ 为基的铁电陶瓷是当前应用最广泛的多层陶瓷电容器（MLCC）的介质材料。铁电陶瓷在电场下呈现的极化反转特性是铁电存储应用的基础，可用于非挥发性随机存取存储器；铁电陶瓷的可逆非线性可应用于相移器等可调谐微波器件。铁电体通常以薄膜形式用于铁电存储器和可调微波器件等，称为铁电薄膜，目前研究最多的铁电薄膜有 PZT 薄膜、BST 薄膜等，铁电薄膜是当前功能陶瓷领域最活跃的研究方向之一。

铁电体的自发极化因温度而变化，导致电荷释放，称为热释电效应，这类材料称为热释电陶瓷。热释电陶瓷在红外探测和热成像等方面有广泛的应用。

某些具有复合钙钛矿结构的铁电体表现出不同于通常铁电体的介电特性，即具有扩散相变和频率弥散特性，这类铁电体通常称为弛豫铁电体。弛豫铁电单晶和陶瓷表现出优异的介电、铁电和压电性能，是重要的 MLCC 介质、压电和电致伸缩材料，典型的弛豫铁电体有 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 等。近年来在铁电材料研究中取得的一个重大进展是大尺寸弛豫铁电单晶材料的制备及其异常压电性能的发现。

4）压电陶瓷　极化的铁电陶瓷具有压电效应，即机电耦合效应，该类功能陶瓷称为压电陶瓷。压电陶瓷作为一种重要的换能材料，以其优良的机电耦合效应在电子信息、机电换能、自动控制以及微机电系统元器件中得到了广泛应用。目前，最常用的压电陶瓷材料为 Pb（Zr，Ti）O_3 及其与其他钙钛矿化合物形成的固溶体陶瓷。按照不同的应用要求，通过离子取代改性形成软性和硬性压电陶瓷。近年来，环境友好的无铅压电陶瓷成为功能陶瓷重要的研究热点材料之一。

5）半导体陶瓷　通过不等价离子取代，许多功能陶瓷材料可以由绝缘体变为半导体，并且外界条件（温度、电压、气氛、湿度等）可引起陶瓷的电阻率的变化。半导体陶瓷是一类能将力、热、声、光、电、湿、气等物理量转化为电信号的敏感功能陶瓷材料。按照电阻率对不同外界条件的响应特征，半导体陶瓷可包括热敏、压敏、气敏、湿敏、光敏等半导体陶瓷，其中 $BaTiO_3$ 基 PTC 热敏陶瓷和 ZnO 系压敏陶瓷已获得广泛应用。

6）导电陶瓷　具有离子导电特性的陶瓷称为离子导电陶瓷，可以应用在固态电池、传感器等方面，因而深受人们的关注。快离子导电陶瓷通常要求其离子电导率大于 10^{-2} S/cm，且电子电导很小，电导活化能应小于 0.5 eV。目前，比较引人注目的快离子导电陶瓷主要有稳定 ZrO_2、β－Al_2O_3、Nasicon 以及 CeO_2 基固溶体等陶瓷。

7）高温超导陶瓷　氧化物陶瓷类高温超导体是目前转变温度最高的一类超导材料，主要包括钇系 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$、铋系 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$、汞系 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ 高温超导体。高温超导陶瓷在强电和弱电方面都有非常诱人的应用前景，在强电应用方面主要包括超导磁体、磁悬浮、大电流传输电缆等，在弱电方面的已实用化的一个重要应用实例是超导微波滤波器。高温超导体的应用开发已经在线材、块材、单晶、薄膜的研制上取得了重要的进展。

8）磁性陶瓷　铁氧体是具有亚铁磁性的氧化物陶瓷材料，又称磁性陶瓷。铁氧体磁性材料广泛应用于各种磁性元器件中。铁氧体材料主要包括软磁材料、硬磁材料、矩磁材

料以及微波铁氧体材料等。最常用的软磁铁氧体有NiZn铁氧体、Mn-Zn铁氧体，Ba铁氧体是最常用的永磁材料，微波铁氧体广泛应用于环行器、隔离器、移相器等非互易器件以及滤波器等静磁波器件，$Y_3Fe_5O_{12}$石榴石铁氧体是最重要的微波铁氧体材料。

9）生物陶瓷 生物陶瓷是具有特殊生理行为和功能的一类陶瓷材料，可用来构成人类骨骼和牙齿的某些部分，甚至可望部分或整体地修复或替代人体的某些组织。生物陶瓷最重要的特性是与人体组织的生物相容性。生物陶瓷分为生物惰性陶瓷和生物活性陶瓷，前者主要有氧化铝陶瓷和氧化锆陶瓷等，后者主要有磷酸钙基生物陶瓷、生物活性玻璃陶瓷等。

10）其他新型功能陶瓷 除上述功能陶瓷材料外，近年来发现了一些新的功能性陶瓷材料，这些材料同样具有重要的应用前景，例如，在光电子学领域有重要应用前景的透明陶瓷、光子晶体，作为无机分离膜和催化剂载体的微、介孔陶瓷材料，以及多功能复相陶瓷、梯度功能陶瓷等。

2 功能陶瓷在电子信息领域中的应用

电子信息领域是目前功能陶瓷最重要的应用领域，应用于电子信息领域的功能陶瓷通常称为信息功能陶瓷材料。功能陶瓷具有丰富的物理效应是其获得广泛应用的物理基础。

电容器介质陶瓷是目前应用量最大的一类功能陶瓷，就陶瓷介质而言，可分为高频介质陶瓷、铁电介质陶瓷、半导体介质陶瓷、反铁电介质陶瓷等。电容器陶瓷按EIA标准分为三类。Ⅰ类陶瓷介质主要是用于制造高频电路中使用的陶瓷介质电容器，其特点是高频下的介电常数约为12～900，介质损耗小，介电常数的温度系数数值范围宽等。Ⅱ类陶瓷介质主要用于制造低频电路中使用的陶瓷介质电容器，一般为铁电陶瓷，其特点是低频下介电常数高，约2 000～20 000，介质损耗较大，介电常数随温度和电场的变化呈非线性。Ⅲ类陶瓷介质又称半导体陶瓷介质，其表观介电常数很高，约7 000～100 000，甚至可达300 000～400 000。

随着电子信息技术日益走向集成化、薄型化、微型化和智能化，多层陶瓷电容器（MLCC）已成为陶瓷电容器的主流，如2004年多层陶瓷电容器（MLCC）的全球市场已达8 000多亿只，并且以20%的年增长速度在递增，表现出强劲的增长态势。从技术而言，MLCC总的发展趋势是高频化、微型化、介质薄层化和内电极贱金属化，例如，MLCC的尺寸从0805到0603、0402向0201甚至01005发展，介质单层厚度由原来的10 μm以上减小到5 μm、3 μm，甚至到1 μm，层数由几十到几百层，甚至超过1 000层。MLCC是世界上用量最大、发展最快的片式元件之一，主要用于各类军用和民用电子整机中的振荡、耦合、滤波、旁路电路中，应用领域已经拓展到计算机、手机、数字家电、汽车电器等行业。

压电陶瓷作为一种重要的换能材料，以其优良的机电耦合效应在电子信息、机电换能、自动控制以及微机电系统元器件中得到了广泛应用，包括压电振子、压电换能器、压电滤波器、高压发生器和压电驱动器等在内的种类繁多的压电陶瓷器件已广泛应用于电子信息和微机电系统中。压电陶瓷作为重要的功能材料在电子材料领域占据相当大的比重。近几年来，压电陶瓷在全球每年销售量按15%左右的速度增长，据统计，2000年全球压电陶瓷产品销售额约达30亿美元以上。随着电子整机向数字化、高频化、多功能化和薄、轻、小、便携式的方向发展，压电陶瓷器件也在向片式化、多层化和微型化方向发展，近年来，包括多层压电变压器、多层压电驱动器、片式化压电频率器件、声表面波（SAW）器件等一些新型压电陶瓷器件不断被研制出来，并广泛应用于微机电系统和电子信息领域。

微波介质陶瓷广泛应用于微波谐振器、滤波器、振荡器、移相器、微波电容器以及微波基板等，是移动通讯、卫星通讯、全球卫星定位系统（GPS）、蓝牙技术以及无线局域网（WLAN）等现代微波通讯的关键材料。介质谐振器和滤波器是应用量最大的微波介质陶瓷器件，目前我国是移动通信用微波介质谐振器和滤波器的最大市场。在通信系统中微波基站发射机、接受机以及移动电话均需要大量的微波介质滤波器，鉴频器，振荡器，双工器，仅此一项对微波介质元件的国内市场需求就达数亿元，介质滤波器也是无绳电话的重要组成器件。

微波介质陶瓷材料主要应用于微波频段电路中作为介质材料，通常低和中介电常数微波介质陶瓷材料主要用在卫星直播及军用雷达等领域，高介电常数微波介质陶瓷则主要用于工作在微波低频段的民用移动通信系统中作为谐振器、滤波器等。微波介质谐振器与金属空腔谐振器相比，具有体积小、重量轻、温度稳定性好、价格便宜等优点，是现代通信设备小型化、集成化的关键部件之一。当前，微波器件的小型化、片式化和集成化是发展的方向和趋势。

利用半导体陶瓷电阻率、电动势等物理量对热，湿，光，电压以及某种气体，某种离子的变化特别敏感的特性，人们开发出了多种敏感元件，主要包括：温度传感器、气体传感器、湿度传感器、结露传感器、光传感器和离子传感器等。这些敏感陶瓷材料已广泛应用于工业检测、控制仪器、交通运输系统、汽车、机器人、公安及家用电器等领域。

每种导电陶瓷都有一种起主导作用的导电机制，对应着某种迁移载流子，因此导电陶瓷具有很好的离子选择性。导电陶瓷中离子的传导对周围物质的活度（浓度或分压）、温度、湿度以及压力很敏感，可以利用快离子导体制作多种固态离子选择电极，气（液）敏、热敏、湿敏和压敏传感器，高纯物质提取装置，电色显示器，库仑计，可变电阻器，电积分器，双电层电容器，电池的隔膜材料等。导电陶瓷材料在具有清洁、高效特点的燃料电池，新型能源部件以及功能独特的电色玻璃等先进技术领域中发挥着越来越重要的作用。

磁性陶瓷是磁性材料中应用最广泛的一个分支，是具有亚铁磁性的无机非金属磁性材料。利用这些材料制作的电感器、滤波器、扼流圈、宽带变压器和脉冲变压器，可广泛用在数字技术和光纤通信等高新技术领域。利用微波铁氧体独特的旋磁特性制造的非互易性微波器件，如环行器、隔离器、振荡器和移相器，在现代通信系统发挥着无可取代的重要作用。采用多层陶瓷技术发展起来的叠层片式电感也已成为重要的片式元件，广泛用于计算机、数字电视、手机、无绳电话等电子终端设备。

3 功能陶瓷的发展趋势

随着电子信息技术的高速发展，以信息技术为主要应用领域的功能陶瓷成为新材料研究中一个十分活跃的领域。而其应用领域则正在从传统的消费类电子产品移向数字化的信息产品，包括通信设备、计算机和数字化音频/视频设备等。数字化技术对陶瓷元器件提出了一系列特殊的要求。新型电子陶瓷元器件的发展趋势和方向主要体现在以下几个方面：

1）小型化/微型化 随着移动通讯和卫星通讯的迅速发展，尤其是近两年来蓝牙、WAP、GPS等技术的迅速发展，对器件小型化/微型化的要求越来越迫切，而电子元器件，特别是大量使用的以电子陶瓷材料为基础的各类无源器件是实现整机小型化/微型化的主要“瓶颈”。因此，小型化/微型化（包括片式化）是目前功能陶瓷元器件研究开发的一个重要目标。

2）高频化与频率系列化　数字化技术的核心是将各种信息变成脉冲编码信号，为了获得足够的带宽和处理速度，要求较高的工作频率。目前商品化的CPU时钟频率最高可达2～3 GHz。移动通信所使用的频率也在不断升高：以模拟信号的调制为主要特征的第一代移动通信所用的频段在800～900 MHz，以数字信号为主要特征的第二代移动通信所用的频段则在900 MHz和1.8 GHz左右，目前正在研究的第三代移动通信系统的使用频率则在2 GHz左右。适应高的工作频率对各类电子元器件中的陶瓷材料来说是一个严峻的挑战。因此，寻找具有良好高频特性以及系列化工作频率的功能陶瓷材料是目前新型电子元器件领域的一个研究热点。

3）集成化/模块化　适应电子产品小型化和满足高频电路要求的一个途径是将分立的陶瓷元件集成化以及进一步的模块化。目前，越来越多的集成陶瓷元件已被研制出来，如集成若干个高介陶瓷电容器和电感器的LC滤波器，集成若干个陶瓷电阻器、电容器和电感器的LCR组件（感容式电阻）等。作为实现集成化/模块化这一问题的基础是异质材料的匹配共烧、物理与化学兼容性和不同功能耦合与界面行为的相关性。

4）多功能化　随着信息技术的发展并进一步渗透到人类生活的方方面面，电子元器件的多功能化成为一个新的趋势。一些具有电、磁、光、热、机耦合行为的新型多功能陶瓷材料及其耦合机制的研究日益为研究者所重视。

5）高稳定性　电子陶瓷元器件往往需要在不同外场环境（如不同温度、电磁场以及机械振动）条件下工作，因此要求元器件对上述条件的变化有高的稳定性。器件的稳定性归根到底是陶瓷材料的稳定性，因此探索电子陶瓷材料的高稳定性以及服役行为至关重要。

由此可见，电子信息技术的发展向功能陶瓷材料提出了一系列严峻的挑战，同时也为功能陶瓷的研究和发展提供了前所未有的机遇。

随着相关学科的飞速发展和应用要求的不断提高，功能陶瓷材料及基于功能陶瓷的应用研究进入了一个新的阶段，材料的化学组成变得越来越复杂，烧结温度不断下降，烧结新工艺日趋成熟，高纯、超细粉体的化学制备进入工业规模生产，低维材料、多层结构日益受到重视，陶瓷－硅相容技术日趋成熟，功能陶瓷的复合技术及理论体系日趋完善，机敏陶瓷进入了研究与开发阶段等，这些新趋势、新特点为功能陶瓷的发展开辟了更加广阔的前景。

编写：李龙土（清华大学）

第 2 章　绝缘和介质陶瓷

各类电路用绝缘子、电阻器、电容器、集成电路基片和管壳等都是用绝缘和电介质陶瓷制造的，因此，它是各种电路的基础材料之一。主要用于绝缘的陶瓷称绝缘瓷或电子结构瓷、装置瓷。电介质陶瓷则主要用于制造瓷介电容器。对这类陶瓷的电学、光学、声学、磁学、热学和力学等性能要求是很高的，尤其是其绝缘和介电性能。

1　陶瓷材料的介电极化与介电性能

陶瓷材料的介电极化与介电性能是指其被电场感应和传导电流的性质和能力。所谓被电场感应是指陶瓷中的微观带电质点（如电子、原子核、正离子、负离子等）在电场作用下产生相对位移的现象。在恒定电场下的传导电流是评价其绝缘性能的关键，通常也称为漏导电流或漏电流。衡量绝缘性能好坏的具体指标则用绝缘电阻（单位：Ω 或 MΩ）表示。对于某个具体材料，则用其电阻率或电导率表示。在交变电场下除用绝缘性能衡量外，还应考虑其介电性能。陶瓷材料的介电性能常用介电常数（ε）和介质损耗角正切值（$\tan\delta$）表示。

1.1　绝缘性

陶瓷试样在弱电场作用下（作用电场远小于试样被破坏的电场），试样的电阻 R 和通过试样的电流 I 与作用电压 U 间的关系符合欧姆定律。由于试样的电阻不仅取决于试样本身的组成和结构，还与材料的表面组成、状态、结构和环境等因素有关，如试样表面是否被污染、开口气孔多少、该材料是否亲水与环境温度和湿度等因素都有很大的关系。为此，国家标准规定分别测量和计算陶瓷材料的体积电阻率和表面电阻率。这种测量是采用三电极系统，再根据陶瓷试样的几何尺寸计算得到的：

$$R_v = \frac{\rho_v h}{s} \tag{3.2-1}$$

$$R_s = \frac{\rho_s h}{l} \tag{3.2-2}$$

式中，h 为试样电极间距离，cm；l 为电极长度，cm；s 为电极面积 cm²；R_v，R_s 为试样的体积电阻和表面电阻 Ω。由上二式求出陶瓷试样的体积电阻率 ρ_v 和表面电导率 ρ_s 如下：

$$\rho_v = \frac{R_v s}{h} \tag{3.2-3}$$

$$\rho_s = \frac{2\pi R_s}{\ln\dfrac{D_2}{D_1}} \tag{3.2-4}$$

式中，D_1 为试样的测量电极直径，cm；D_2 为环电极内径 cm。如图 3.2-1 所示。

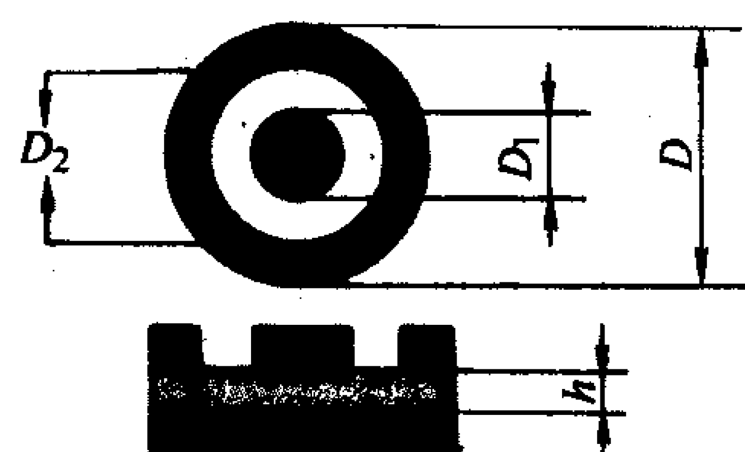


图 3.2-1　式 3.2-4 中 D_1、D_2 和 h 的意义，图中黑色部分为电极，白色部分为陶瓷，灰色部分为瓷体断面

陶瓷材料体积电阻率 ρ_v 的单位通常用 Ω·cm 表示。ρ_v 的倒数 σ_v 称为材料的体积电导率，又称比电导或电导率，其单位为 $(\Omega\cdot cm)^{-1}$。表 3.2-1 列出了常见陶瓷材料室温时的电阻率。

表 3.2-1　常见陶瓷材料的室温电阻率

材　料	电阻率/Ω·cm	材　料	电阻率/Ω·cm
SnO_2、CuO 陶瓷	10^{-3}	$BaTiO_3$ 陶瓷	10^{10}
SiC 陶瓷	10^{1}	TiO_2（金红石）陶瓷	10^{11}
$LaCrO_3$ 陶瓷	10^{2}	α-Al_2O_3（刚玉）陶瓷	10^{14}

陶瓷材料中存在着传递电荷的质点，这些质点称为载流子。金属材料中的载流子是自由电子，陶瓷中的载流子有离子、电子和空穴，不同陶瓷材料的载流子可能是其中一种，也可能是其中几种同时存在。根据载流子不同，电导机制分为离子电导和电子电导。一般来说，室温下，电介质陶瓷和绝缘陶瓷材料主要呈现离子电导，半导体陶瓷、导电陶瓷和超导陶瓷主要为电子电导。

电子电导的特征是具有霍耳效应，常用霍耳效应来区分陶瓷材料的载流子主要是电子还是离子，如图 3.2-2 所示。当电流 I 通过试样时，在垂直于电流的方向加上一磁场，在垂直于 $I-H$ 平面的方向产生一相应电场 E_H，称霍耳电场，该现象称霍耳效应。

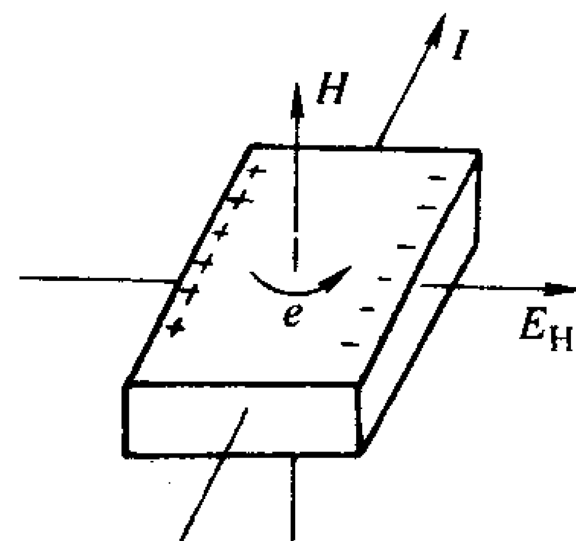


图 3.2-2　霍耳效应

e—电子；H—磁场；I—电流；E_H—霍耳电场

实际的陶瓷材料由于其组成和结构不同，往往具有不同的电导机制。例如，具有明显电子电导的陶瓷材料有：ZnO、TiO_2、WO_3、Al_2O_3、MnO_2、SnO_2、Fe_3O_4 等；具有空穴电导的陶瓷材料有：Cu_2O、Ag_2O、Hg_2O、MnO、Bi_2O_3、Cr_2O_3 等；有的陶瓷材料既具有电子电导又具有空穴电导如：SiC、Al_2O_3、Co_3O_4 等。一般情况下，绝缘和电介质陶瓷主要为离子电导。这些陶瓷的离子电导，一部分由晶相提供，一部分由玻璃相提供。通常，晶相的电导率比玻璃相小，在玻璃相含量较多的陶瓷中，例如含碱金属离子较多的陶瓷，电导主要取决于玻璃相，具有玻璃的电导规律，电导率较大；玻璃相含量极少的陶瓷，如刚玉瓷，其电导主要取决于晶相，具有晶体的电导规律，电导率较小。玻璃相的离子电导规律可用玻璃网状结构理论来描述，晶体中的离子电导可以用晶格振动理论来描述。

晶体可分为离子晶体、原子晶体和分子晶体。离子晶体中占据结点的是正、负离子，它们离开结点在电场作用下就能产生电流。原子晶体和分子晶体中占据结点的是电中性的原子和分子，它们不能直接充当载流子，只有当这类晶体中

存在杂质离子时才能引起离子电导。离子晶体中晶格结点上的离子离开结点进入晶格间隙，形成填隙离子，填隙离子也可以回到空位上称为复合，而没有离子存在的空结点叫空位。填隙离子和空位都是晶体缺陷。由热运动形成的本征填隙离子和空位缺陷称为热缺陷。热缺陷是晶体普遍存在的一种缺陷。杂质也是一种晶体缺陷，该缺陷称之为杂质缺陷或化学缺陷。正负填隙离子、空位、电子和空穴都是带电质点，在电场作用下这些带电质点规则地迁移，形成电流。

设单位体积陶瓷试样中载流子的数目为 n，每个载流子所载电荷为 q，在电场 E 作用下，载流子沿电场迁移的平均速度为$\bar{v}$，则电流密度可表示为：

$$J = nq\bar{v} \tag{3.2-5}$$

则电导率为：

$$\sigma = nq\chi \tag{3.2-6}$$

式中，$\chi = \frac{\bar{v}}{E}$ 为迁移率，表示载流子在单位电场强度作用下的平均迁移速度。迁移率的单位为 $cm^2/(s\cdot V)$。离子的迁移率一般为 $10^{-10} \sim 10^{-8} cm^2/(s\cdot V)$，电子的迁移率一般为 $1 \sim 100\ cm^2/(s\cdot V)$。迁移率的大小与材料的化学组成、晶体结构、温度等有关。式（3.2-6）用三个微观量表达了材料宏观的特征参数，根据玻尔兹曼能量分配定律，电导率的指数表达式为：

$$\sigma = A\exp\left(-\frac{B}{T}\right) \tag{3.2-7}$$

式中，T 为热力学温度；A，$B = \frac{U_0}{K}$ 为与陶瓷材料的化学组成和晶体结构有关的常数；U_0 为活化能；K 为玻尔兹曼常数，$K = 1.38\times10^{-23}$ J/K 或 $K = 0.86\times10^{-4}$ eV/K，当载流子为离子时，它与离子的解离和迁移有关，当载流子为电子或空穴时，它与禁带宽度 ΔE 有关。式（3.2-7）表示一种载流子引起的电导率与温度的关系。当有多种载流子共同存在时，可用式（3.2-8）表示：

$$\sigma = \sum A_j \exp\left(-\frac{B_j}{T}\right) \tag{3.2-8}$$

陶瓷材料的导电机理是很复杂的，在不同温度范围，载流子的种类可能不同。例如，刚玉（α-Al_2O_3）陶瓷在低温时为杂质离子电导，高温（超过 1 100℃）时则呈现明显的电子电导。

1.2 介质极化和介电性质

（1）介电常数

陶瓷材料作为一种电介质，介电常数是衡量其在电场作用下储存电荷能力的参数，通常又叫介电系数或电容率，是材料的特征参数。设真空介质的介电常数为 1，则陶瓷材料的介电常数为：

$$\varepsilon = \frac{Q}{Q_0} \tag{3.2-9}$$

式中，Q_0 为真空介质时电极上的电荷量；Q 为同一电场和电极系统中介质为非真空电介质时电极上的电荷量。该式表示，在同一电场作用下，同一电极系统中，介质为非真空电介质比真空介质情况下电极上储存电荷量增加的倍数等于该非真空介质的介电常数。介电常数由下式求出：

$$\varepsilon = C\frac{h}{\varepsilon_0 s} \tag{3.2-10}$$

式中，C 为试样的电容量，pF；h 为试样两电极之间的距离 cm；s 为电极的面积，cm^2；$\varepsilon_0 = \frac{1}{4}\pi\times9\times10^{11}$ F/cm，即真空介电常数。

由于用途不同，对陶瓷材料的介电常数要求也不同。如装置瓷、电真空陶瓷要求介电常数必须很小，一般约 2 ~ 12，介电常数若偏大，则会使电子线路的分布电容较大，会影响线路的参数，导致线路的工作状态恶化。介电常数大的陶瓷介质材料可用来制作电容量大、体积小的电容器。

（2）介质极化

室温时的介电常数大致为 2 至几十万，具体陶瓷材料不同，其数值有很大差异，因此使用的范围和条件也不同。陶瓷材料介电常数不同是由于其微观上存在不同的极化机制决定的。陶瓷中参加极化的质点有电子和离子，这两种质点在电场作用下以多种形式参加极化过程。

1）位移式极化　这种极化是电子或离子在电场作用下瞬间完成、去掉电场时又恢复原状态的极化形式。它包括电子位移极化和离子位移极化。

① 电子位移极化　在没有外电场作用时，构成陶瓷的离子（或原子）的正负电荷中心是重合的。在电场作用下，离子（或原子）中的电子向反电场方向移动一个小距离，带正电的原子核将沿电场方向移动一个更小的距离，造成正负电荷中心分离；而当外加电场取消后又恢复原状。离子（或原子）的这种极化称为电子位移极化，是在离子（或原子）内部发生的可逆变化，所以不损耗电场能量。这种位移极化引起陶瓷材料的介电常数增大。电子位移极化存在于一切陶瓷材料之中。

② 离子位移极化　在电场作用下，构成陶瓷的正负离子在其平衡位置附近也发生与电子位移极化相类似的可逆性位移，形成离子位移极化。离子位移极化与离子半径、晶体结构有关。离子位移极化所需的时间与离子晶格振动周期的数量级相同，约为 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ s，比电子位移极化需要的时间长。通常，当电场频率高于 10^{13} Hz 时，离子位移极化来不及完成，表现为陶瓷材料的介电常数减小。

2）松弛式极化　这种极化不仅与外电场作用有关，还与极化质点的热运动有关。陶瓷材料中主要有离子松弛极化和电子松弛极化。

① 离子松弛极化　陶瓷材料的晶相和玻璃相中存在着晶体的结构缺陷，即存在一些弱联系离子。这些弱联系离子在热运动过程中，不断从一个平衡位置迁移到另一个平衡位置。无外电场作用时，这些离子向各个方向迁移的概率相等，陶瓷介质宏观上不呈现电极性。在外电场作用下，这些离子沿电场方向迁移的概率增大，使陶瓷介质呈现电极性。离子的这种极化不仅受外电场作用，而且还受热运动的影响。即作用于离子上与电场作用力相对抗的力是不规则的热运动阻力，极化建立的过程是一种热松弛过程，其介电常数与温度有明显的关系。离子松弛极化建立的时间约 $10^{-9} \sim 10^{-2}$ s。在高频电场作用下，离子松弛极化往往不易充分建立起来，其介电常数随电场频率升高而减小。

② 电子松弛极化　晶格热振动、晶格缺陷、杂质的引人等因素都使电子的能态发生变化，形成弱束缚的电子或空穴。例如，本征缺陷“F—心”就是一个负离子空位俘获了一个电子的情况，该弱束缚电子为周围结点上的阳离子所共有。在外加电场的作用下，该弱束缚电子的运动具有方向性，而呈现极化，这种极化称为电子松弛极化。电子松弛极化可使介电常数上升到几千至几万，同时产生较大的介质损耗。通常在钛质陶瓷、钛酸盐陶瓷及以铌、铋氧化物为基础的陶瓷中存在着电子松弛极化。这些陶瓷材料的介电常数随频率的升高而减小，随着温度的变化有极大值。

位移式极化和松弛式极化是陶瓷介质中普遍存在的极化方式，此外还存在有界面极化、谐振式极化、自发极化等特殊的极化方式。表 3.2-2 列出了几种极化形式的比较。

（3）介质损耗

陶瓷材料在电场作用下能存储电能，同时电导和部分极化过程都不可避免地要消耗能量，即将一部分电能转变为热

表 3.2-2 几种极化形式的比较

极化形式	具有此种极化的电介质	发生极化的频率范围	和温度的关系	能量损耗
电子位移极化	一切陶瓷介质中	从直流到光频	无关	没有
离子位移极化	离子组成的陶瓷介质中	从直流到红外线	温度升高，极化增强	很微弱
离子松弛极化	离子组成的玻璃、结构不紧密的晶体及陶瓷中	从直流到超高频	随着温度变化有极大值	有
电子松弛极化	钛质瓷及高价金属氧化物基础的陶瓷中	从直流到超高频	随着温度变化有极大值	有
自发极化	温度低于居里点的铁电材料	从直流到超高频	随着温度变化有特别显著的极大值	很大
界面极化	结构不均匀的陶瓷介质	从直流到音频	随温度升高而减弱	有
谐振式极化	一切瓷介质中	光频	无关	很大

能等消耗掉。单位时间所消耗的电场能叫介质损耗。

在直流电场作用下，陶瓷材料的介质损耗由电导过程引起，即介质损耗取决于陶瓷材料的电导率和电场强度，表示为：

$$P=\frac{V^2}{R}=GV^2 \qquad (3.2\text{-}11)$$

式中，V 为作用于试样上的电压；R 为试样的电阻；G 为试样的电导率，$G=\frac{1}{R}$。

在交流电场作用下，陶瓷材料的介质损耗由电导和部分极化过程共同引起，陶瓷电容器可等效为一个理想电容器（无介质损耗的电容器）和一个纯电阻并联或串联组成的有介质损耗的电容器，来描述实际陶瓷介质在交流电场作用下的介质损耗情况，其等效电路如图 3.2-3 所示。

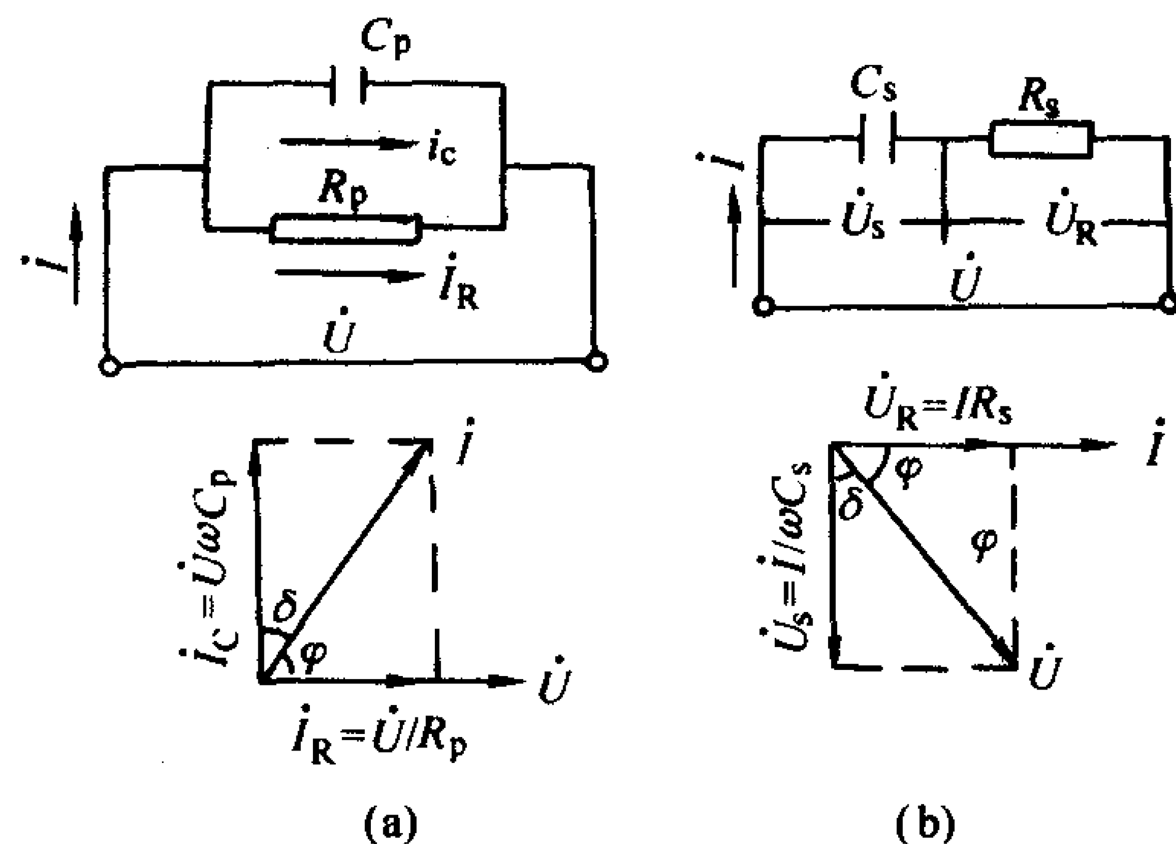


图 3.2-3 有损耗电容器等效电路及矢量图

图 3.2-3 中的 δ 角称为介质损耗角，是无损耗电容器的相位角 90°与有损耗电容器中电流超前电压的相位角 φ 的差值。tgδ 是有损耗电容器每周期消耗的电能与其所储存电能的比值。由并联等效电路得出：

$$\tan\delta=\frac{P_a}{P_c}=\frac{I_R}{I_c}=\frac{U/R_p}{U/R_c}=\frac{R_c}{R_p}=\frac{1}{\omega C_p R_p} \qquad (3.2\text{-}12)$$

式中，$P_a=U^2/R_p$，为有功功率，即介质损耗的功率；$P_c=U^2/R_c=\omega C_p U^2$ 为无功功率；ω 为角频率；C_p 为等效并联电容；R_p 为等效并联电阻。由串联电路得出：

$$\tan\delta=\frac{U_R}{U_c}=\omega C_s R_s \qquad (3.2\text{-}13)$$

式中，C_s 为等效串联电容；R_s 为等效串联电阻。因此：

$$\frac{1}{\omega C_p R_p}=\omega C_s R_s$$

单位体积的介质损耗功率为：

$$P=P_a/(sh)=P_c\tan\delta/(sh)=\omega C_p\tan\delta U^2/(sh)=\omega\varepsilon\tan\delta E^2 \qquad (3.2\text{-}14)$$

式中，s，h 同式（3.2-10）。

在交流电场作用下，陶瓷材料的介质损耗与频率有关。式中，$\varepsilon\tan\delta$ 称为损耗因数，在外界条件一定时，它是介质本身的特定参数；$\omega\varepsilon\tan\delta$ 称为等效电导率，它不是常数，频率高时，乘积增大，介质损耗增大。因此，工作在高频、高功率下的陶瓷介质，要求损耗小，必须控制 $\tan\delta$ 很小才行。$\tan\delta$ 是表征陶瓷介质或电容器质量的重要参数。一般高频介质应小于 6×10^{-4}，高频、高功率工作介质的 $\tan\delta$ 应小于 3×10^{-4}，生产上严格控制 $\tan\delta$ 对保证产品质量是很重要的。陶瓷介质材料的 $\tan\delta$ 对湿度很敏感。受潮后，试样的 $\tan\delta$ 值急剧增大。生产工艺上利用这一性质判断生产线上瓷体烧结的好坏。介质损耗对陶瓷材料的化学组成、相组成、微观结构等因素都很敏感，凡是影响陶瓷材料电导和极化的因素都对其介质损耗有直接的影响。常用电子陶瓷材料的介电常数和介质损耗见表 3.2-3。

表 3.2-3 常用电子陶瓷材料的介电常数和介质损耗（在 1 MHz 测量）

电子陶瓷材料	介电常数 ε	介质损耗 tanδ/10⁻⁴
氮化硼瓷	4.0	8
滑石瓷	6.0	3～6
氧化铝瓷	9.0	3～5
氮化硅瓷	9.4	10
镁镧钛瓷	10～30	1.3～1.6
钛锆瓷	50～110	3～4
氧化钛瓷	80	4～5
钛酸钙瓷	150	3～4
铁电瓷	100～3 000	80～300
半导体瓷	100～300 000	100～3 000

（4）介质击穿

陶瓷材料和其他介质一样，其绝缘性能和介电性能是在一定的电压范围内具有的性质。当作用于陶瓷材料上的电场强度超过某一临界值时，它就丧失了绝缘性能，由介电状态转变为导电状态，这种现象称之为介电强度的破坏或介质击穿。击穿时的电压称为击穿电压 U_j，相应的电场强度称为击穿电场强度，也称之为绝缘强度或介电强度或抗电强度等，用 E_j 表示。由于击穿时电流急剧增大，在击穿处往往产生局部高温、火花、炸碎，形成小孔、裂缝，或击穿时整个瓷体炸裂的现象，造成材料本身不可逆的破坏。当作用电场均匀时，U_j 与 E_j 的关系为：

$$E_j=\frac{U_j}{h} \qquad (3.2\text{-}15)$$

式中，h 为击穿处介质的厚度；E_j 的单位常用 kV/cm。

某些半导体陶瓷在击穿时，瓷体有时不发生机械损坏，

当电场降低后仍能恢复介电状态，这种特殊情况应认为发生了击穿。陶瓷材料的击穿电压与试样的厚度，电极的形状，结构，试验时的温度、湿度，作用电压的种类，施加电压的时间，以及试样的环境等很多因素有关，过程比较复杂。发生击穿过程的时间约 10^{-7} s。一般介质的击穿分为电击穿和热击穿。电击穿是指在电场直接作用下，陶瓷介质中载流子迅速增殖造成的击穿，该过程约在 10^{-7} s 完成。电击穿电场强度较高，约为 $10^3 \sim 10^4$ kV/cm。热击穿是指陶瓷介质在电场作用下由于电导和极化等介质损耗使陶瓷介质的温度升高造成热不稳定而导致的破坏。由于热击穿有一个热量积累过程，所以不像电击穿那样迅速。热击穿电场强度较低，一般约为 $10^1 \sim 10^2$ kV/cm。

实际陶瓷介质材料的击穿强度一般为 40 ~ 600 kV/cm。图 3.2-4 为几种陶瓷材料在直流电场作用下击穿电场强度与温度的关系，虚线部分为电击穿，实线部分为热击穿。电击穿和热击穿温度范围的划分，并不十分准确，它与试样的组成、结构，陶瓷材料本身组成与结构的均匀性，陶瓷材料中气孔的情况，散热系数，环境温度及对试样的冷却情况、电压类型等有关。例如，陶瓷中存在气泡时，气泡本身的击穿电场强度比陶瓷材料低得多，容易发生气泡首先击穿，引起气泡中的气体电离，产生大量热使周围的陶瓷材料温度升高，击穿电场强度降低，而气泡击穿又使该局部材料的厚度相对变薄，造成整个陶瓷材料击穿电场强度进一步降低，可能引起陶瓷介质发生击穿。表 3.2-4 列出了陶瓷中的气孔击穿电场强度 E_j 与试样中气孔厚度的关系。

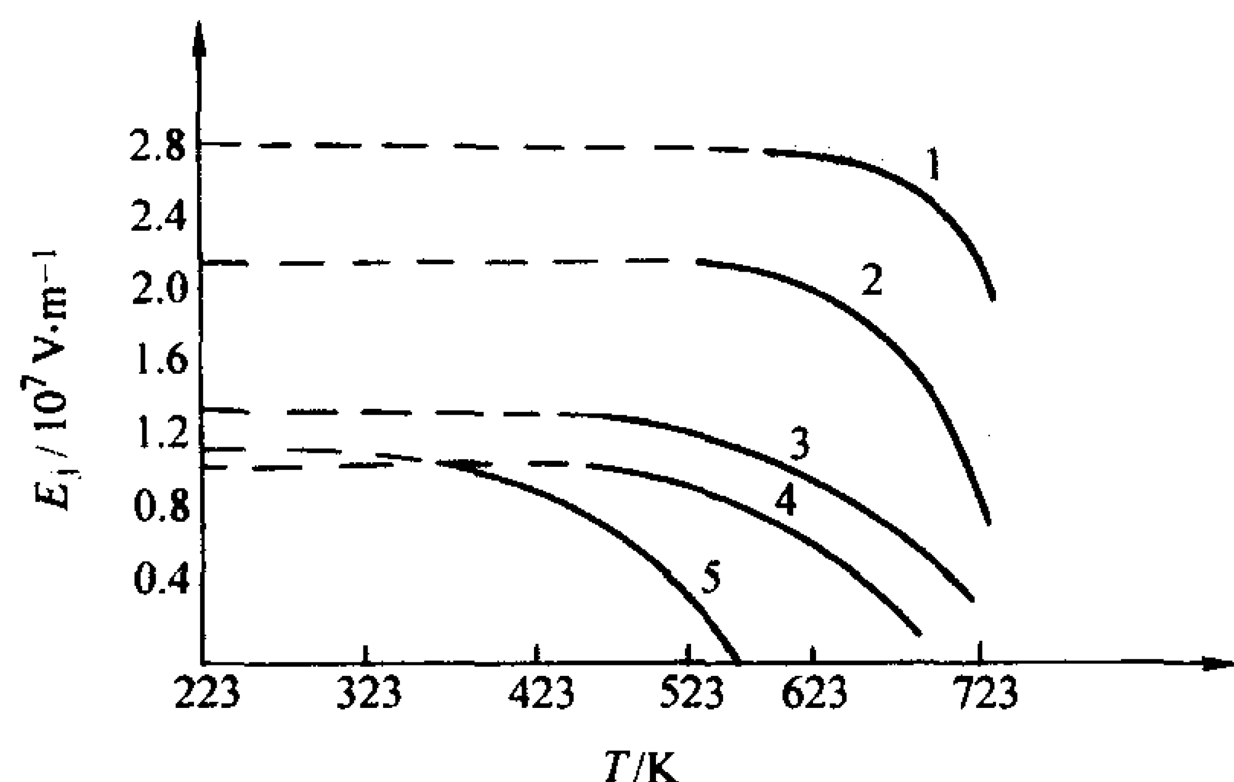


图 3.2-4 几种陶瓷材料在直流电场作用下击穿电场强度与温度的关系：
1、2—镁铝尖晶石瓷；3、4—钛酸钙瓷；5—金红石瓷

表 3.2-4 陶瓷中的气孔击穿电场强度与气孔厚度的关系

气孔的厚度/μm	5	10	20	50	80
击穿电场强度/kV·cm^{-1}	700	400	236	136	111

2 基片与封装陶瓷

微电子技术迅速发展，微加工工艺的特征线宽越来越细，集成电路的集成度不断提高，并先后出现了大规模集成电路（LSI）和超大规模集成电路（VLSI）。随着集成度的提高，集成电路（IC）上的热流也急剧增加，热效应已成为集成电路进一步发展的严重障碍，由此对电子封装技术及封装材料提出了严峻的挑战。封装对系统的工作有直接影响，被列为 20 世纪末人类发展的十大关键技术之一。其中低温（850℃）共烧微晶玻璃具有很好的应用前景。

2.1 特点和分类

封装技术的核心是基片材料。基片作为电路的支撑体、绝缘体和散热通道，必须有良好的机电性能，要求它有高热导率、高电阻率、低介电常数、与 Si 相匹配的热膨胀系数、低介质损耗、高机械强度、易加工、低成本、无毒、高稳定性、表面光洁以及与电极的相容性等。此外，还需配合适当的管壳和胶黏剂。

目前使用的基片材料主要有陶瓷、玻璃、玻璃陶瓷、树脂等。由于陶瓷材料绝缘性能好、化学性质稳定、热导率高、高频特性好及其他优良的性能而具有特殊的地位。

传统的陶瓷基片材料有 BeO、Al_2O_3，近年来又开发了 SiC、AlN 等。Al_2O_3 陶瓷基片研究较早，用高纯度的原料和流延成形工艺生产的 Al_2O_3 基片表面光滑，制造成本低，因而被广泛使用。但由于它的热导率较低，且热膨胀系数与硅相差较大，较难适应电子技术的更高要求。

BeO 陶瓷基片的热导率比 Al_2O_3 高出 10 倍，且介电常数小，具有良好的高功率及高频特性。但 BeO 粉末及蒸气的剧毒限制了它的应用。

AlN 陶瓷具有高热导率［AlN 理论热导率为 319 W/（m·K）］、低介电常数（$\varepsilon_r = 8.8$）、与硅的热膨胀系数（20 ~ 500℃，4.8×10^{-6}/K）相匹配、绝缘（$10^{13} \sim 10^{15}$ Ω·cm）、无毒等特点，是较理想的电子封装材料，应用前景广阔。近二三十年来，在超级计算机、高分辨率电视、高速开关以及一些军事用途上，AlN 都显示了巨大的优越性。目前，阻碍 AlN 陶瓷进一步广泛应用的障碍主要在于：一是成本高；二是大规模生产的重复性不好。AlN 的流延技术、低温烧结以及金属化等环节都面临着一些亟待解决的问题。表 3.2-5 列出若干种封装技术常用基片介质材料及其参数。

表 3.2-5 封装用基片介质材料及其参数

介质材料	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	线胀系数/10^{-6}K^{-1}	介电常数
低损耗滑石瓷	10	10 ~ 12	6 ~ 7
黑氧化铝瓷	17	7.7	7.9
白氧化铝瓷	21	7.6	9.4
莫来石瓷	3.89 ~ 6.07	4.4 ~ 5.6	6
氮化铝瓷	70 ~ 270(25℃)	4.5(25 ~ 400℃)	8.7

2.2 滑石瓷

用于基片和封装的滑石瓷质量优于高频绝缘子滑石瓷，前者属于电真空瓷，也称低损耗滑石瓷。其主晶相为偏硅酸镁（$MgO·SiO_2$），占整体组分的 65% 以上，其余为玻璃相。以天然矿物滑石（$3MgO·4SiO_2·H_2O$）为主要原料，加入一定量的黏土、膨润土和碳酸钡等经高温烧结而成。

（1）滑石瓷的组成

滑石瓷的基础组成可用 $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 三元系来表征，如图 3.2-5 所示。图 3.2-5 中标明了脱水滑石和脱水高岭石的组成点。由 90% 滑石和 10%（质量分数）黏土组成的滑石瓷的理论组成点即为图中所示的 M 点。

一般高频滑石瓷的基础组成都处于 $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 三元系的 MS（偏硅酸镁 $MgO·SiO_2$ 的缩写）和 SiO_2 的相界曲线附近，而高频低损耗滑石瓷的基础组成多处于 MS-M_2S 相界曲线附近（M_2S 即镁橄榄石 $2MgO·SiO_2$ 的缩写），如图 3.2-6 所示。图 3.2-6 中以 E、F 点所标志的低损耗滑石瓷的基础组成瓷料的 $\tan\delta$ 虽然比以 A、B 点所标志的普通滑石瓷的基础组成瓷料的要低，但其实际数值仍然较高，而且各点所标志的瓷料的体积电阻率也都不够理想（350℃下的体积电阻率波动于 $10^9 \sim 10^{12}$ Ω·cm 之间）。因此，仅从介电性能考虑，用滑石和黏土或者再加上菱镁矿制备的 $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 三元

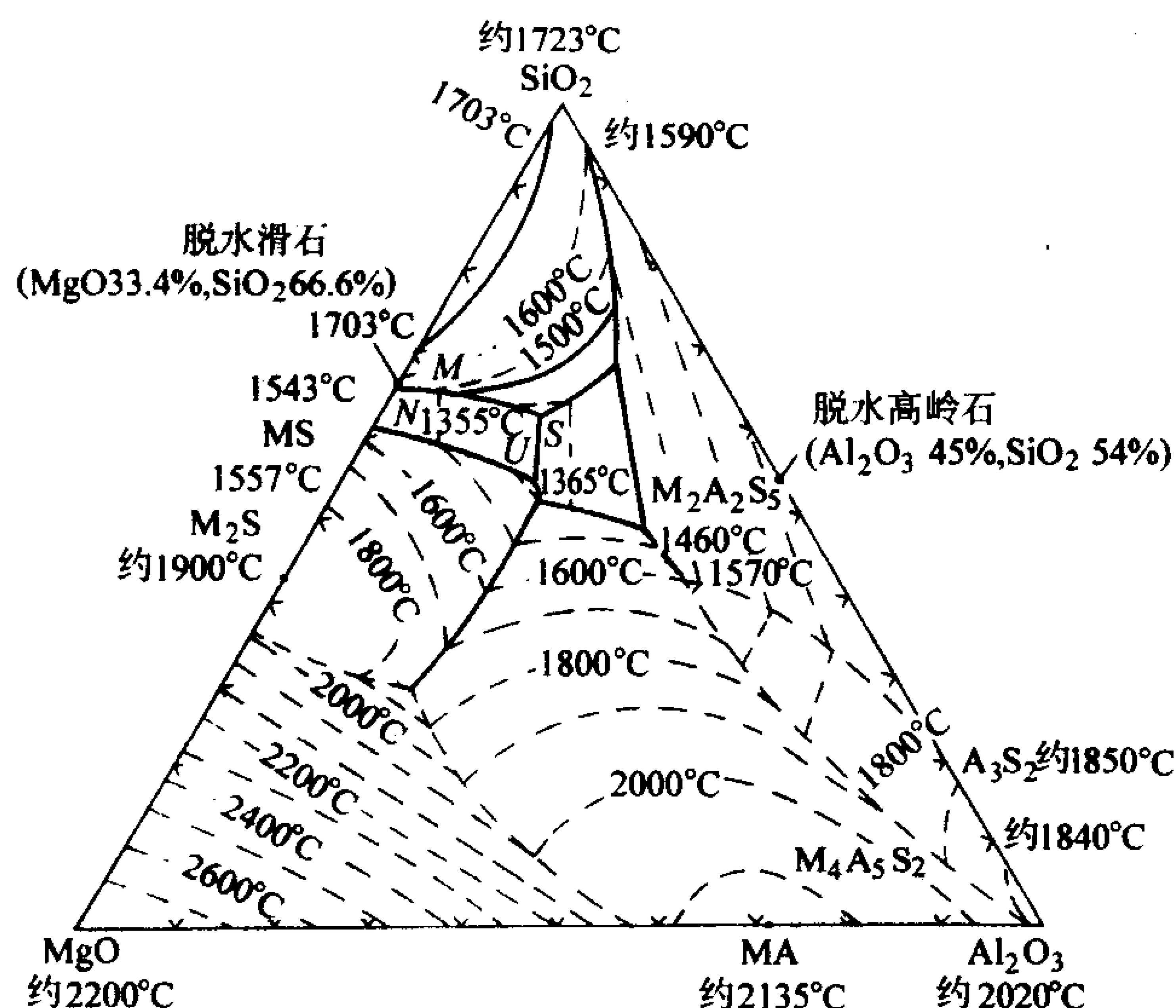


图 3.2-5　MgO-Al_2O_3-SiO_2 系相图

MS—$MgO\cdot SiO_2$ 缩写，偏硅酸镁；M_2S—$2MgO\cdot SiO_2$ 的缩写，镁橄榄石；MA—$MgO\cdot Al_2O_3$ 的缩写，尖晶石；$M_2A_2S_5$—$2MgO_2\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$ 的缩写，堇青石；A_3S_2—$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ 的缩写，莫来石；$M_4A_5S_2$—$4MgO_2\cdot 5Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ 的缩写，假蓝宝石

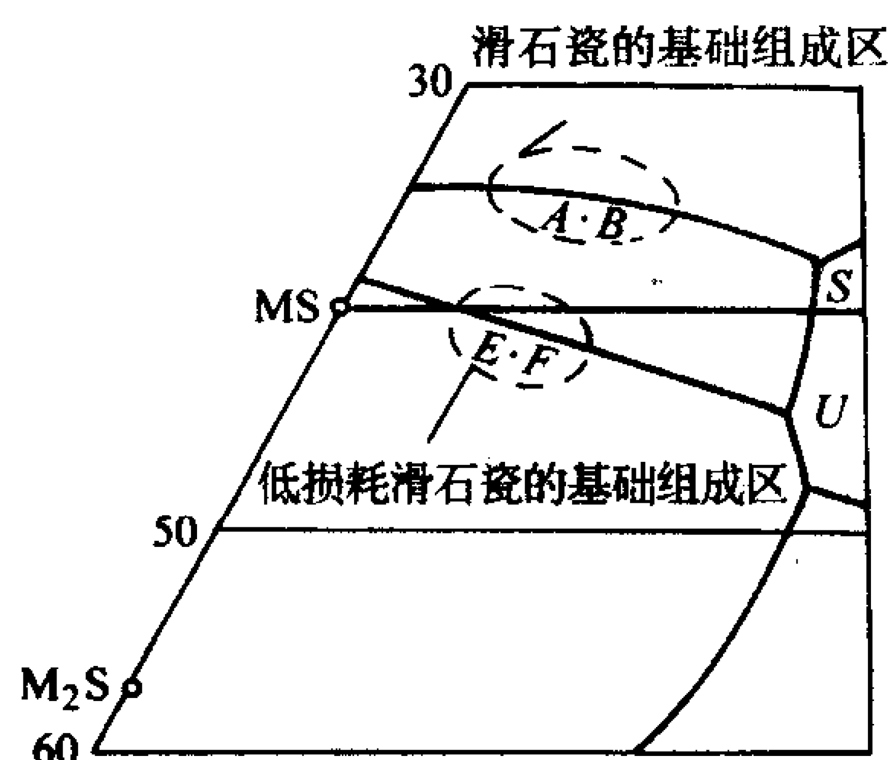


图 3.2-6　滑石瓷和低损耗滑石瓷在 MgO-Al_2O_3-SiO_2 系中的组成区（图中点线所包围区域）

系瓷料还远不能适应使用上的要求。

实验表明，图 3.2-6 所示的滑石瓷和低损耗滑石瓷的基础瓷料组成中引入一定数量的碳酸钡配料，可以有效地降低滑石瓷的介质损耗角正切值 $\tan\delta$，瓷料的电阻率也可以显著提高。所以，目前定型生产的滑石瓷和低损耗滑石瓷配方中，多含有一定数量的 $BaCO_3$。但是，$BaCO_3$ 的引入量过多时，虽然可以降低玻璃相和瓷体的漏导损耗，也可能因玻璃相结构的松弛而导致瓷料松弛损耗的增高。此外，$BaCO_3$ 含量过多，滑石瓷的烧结范围会进一步变窄，给烧成操作带来困难。用少量 $CaCO_3$ 代替部分 $BaCO_3$，可以起到降低烧成温度、扩大烧成范围、改善介电性能的作用。

我国在生产低损耗滑石瓷时还常引入少量 ZnO 配料。ZnO 的引入可适当拉宽烧成范围，并可抑制晶粒成长，有利于微晶结构的形成，而滑石瓷的微晶结构对避免滑石瓷的粉化或老化是很重要的。因 ZnO 对滑石瓷介电性能起到良好的稳定作用。少量 Al_2O_3 的引入可以防止滑石瓷的老化从而改善或稳定滑石瓷的介电性能。碱金属氧化物可以降低液相出现的温度，拉宽瓷料的烧结范围，在生产大型滑石瓷件时，为了防止瓷体变形、提高烧成合格率，有时也采用少量长石配料，人为地引入一些碱金属氧化物。

（2）滑石瓷工艺要点

在确定瓷料配方时除考虑组成对滑石瓷性能的影响外，还必须考虑瓷料的工艺性能。滑石瓷是一种烧结范围较窄的瓷料，烧结范围是瓷料工艺性能中一个相当重要的问题。所谓烧结范围（或烧成范围）是指能够烧结成致密的、性能良好的陶瓷材料的烧成温度范围，低于此温度范围，陶瓷欠烧，超过此范围，陶瓷过烧，陶瓷材料的性能将恶化。烧结过程是在有相当数量黏滞性的硅酸盐液相参加下进行的。黏滞性液相参加下的瓷料烧结，通常靠黏滞性液相对瓷坯孔隙的填充来实现陶瓷的致密化，要完成这种致密化，液相数量通常需要在 20%～35%。

煅烧后的滑石（烧滑石）的理论组成含 66.6%（质量分数）SiO_2 和 33.4%（质量分数）MgO。这一组成与 MgO-SiO_2 系的最低共熔点（1 543℃，图 3.2-7）的组成非常接近。这表明，纯滑石组成在 1 543℃以前没有液相产生，至 1 543℃以后又几乎全部熔融。故纯滑石瓷料的烧结范围将窄到难于甚至无法控制的程度。如果采用滑石和黏土配料，由于引入一定量的 Al_2O_3，这种情况可以得到一定程度的改善。

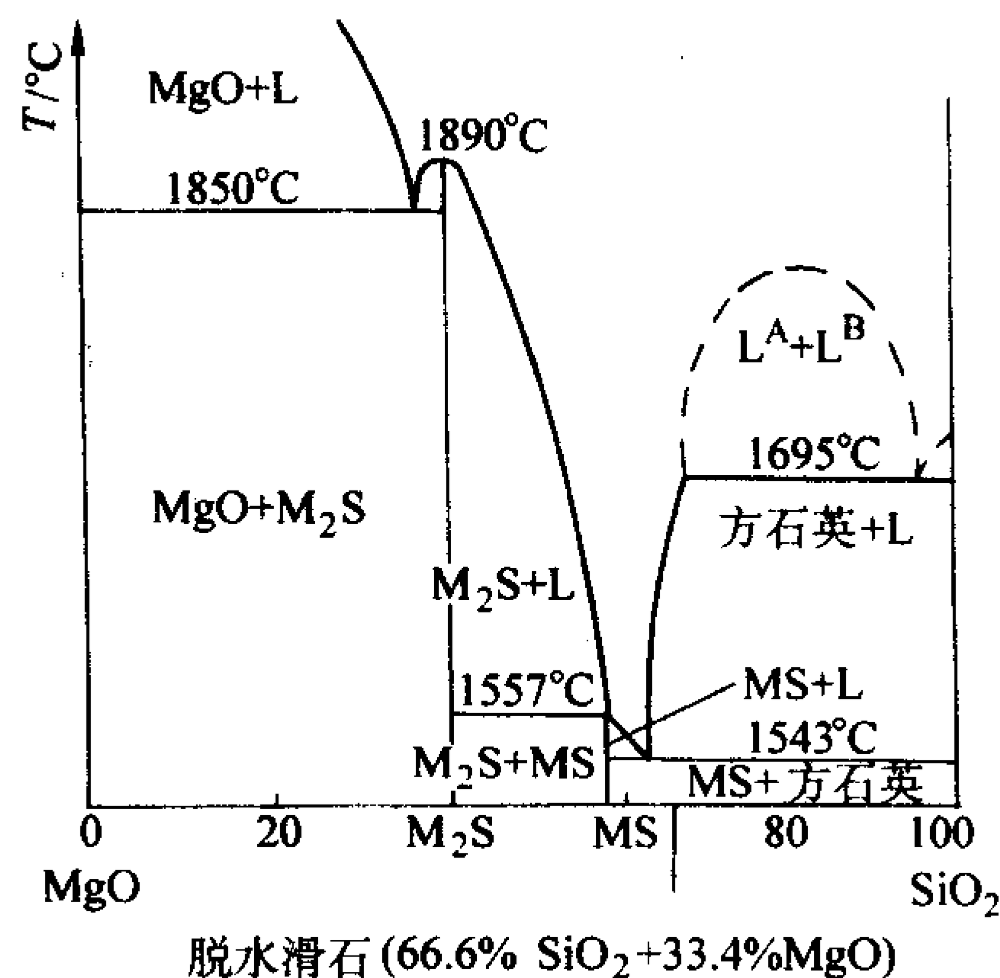


图 3.2-7　MgO-SiO_2 系相图

从图 3.2-5 中可见，如果以 90% 滑石和 10% 黏土配料，假设滑石和黏土组成与纯滑石和纯高岭石的组成一致，则配料的组成点大致为图中所标出的 *M* 点。*M* 点与一般滑石瓷的基础组成大致是相对应的，并可利用该图估算在 1 355℃出现的液相量。

在图 3.2-6 中，与滑石瓷关系比较密切的两个三元无变量点为 *S* 点和 *U* 点。这两个点都是低共熔点，其组成以及在相应点上进行的相平衡关系见表 3.2-6。

表 3.2-6　图 3.2-5 或图 3.2-6 中 *S* 点和 *U* 点的组成和性质

无变量点	温度/℃	类型	组成(质量分数)/%			相平衡关系
			MgO	Al_2O_3	SiO_2	
S	1 355	低共熔点	20.3	18.3	61.4	$L_S \longrightarrow MS + M_2A_2S_5 + SiO_2$
U	1 365	低共熔点	25.0	21.0	54.0	$L_U \longrightarrow MS + M_2A_2S_5 + M_2S$

从表 3.2-6 列举的数据可知，每 1.83% 的 Al_2O_3 形成 10% 的组成与 *S* 点相应的液相。所以，4.2% 的 Al_2O_3（配料煅烧后的含量）所形成的低共熔液相量，即 1 355℃下所形成的最高液相量约 23%。如果对照一下 MgO-Al_2O_3-SiO_2 系相图的液相等温线（图 3.2-5），结合杠杆原理就可以清楚地看到，随着温度的继续提高，液相量增加得非常迅速。Al_2O_3 含量愈高，在低共熔温度 1 355℃下生成的液相量愈多。就导致了以 MgO-Al_2O_3-SiO_2 三元系为基础的滑石瓷瓷料实现良好烧结的温度范围仍然非常窄，上述滑石瓷瓷料的烧结范围，一般只有 15～20℃左右，给烧成操作带来一定困难。

另外还发现一个问题，如果原料、配方或工艺控制不

当，往往会出现烧后的滑石瓷在放置或使用过程中的粉化、开裂、强度降低、介电性能恶化等现象，这种现象通常称为滑石瓷的老化。滑石瓷的老化或粉化是由于作为滑石瓷的主晶相偏硅酸镁（$MgSiO_3$）的晶型转化以及在晶型转化过程中应变和应力作用的结果。偏硅酸镁有三种晶型：原顽辉石、顽火辉石和斜顽辉石。表 3.2-7 列举了 $MgSiO_3$ 各变体的晶格参数、理论密度和热膨胀系数等数据。对偏硅酸镁晶型间的转化问题，已经进行过相当广泛的研究。

表 3.2-7 $MgSiO_3$ 各变体的晶格参数等数据

变体	晶系	晶格参数				理论密度 /g·cm^{-3}	线胀系数 (300～700℃) /$10^{-6}K^{-1}$
		a	b	c	β		
原顽辉石	斜方	9.25	8.74	5.32	—	3.10	9.8
顽火辉石	斜方	18.230	8.814	5.178	—	3.21	12
斜顽辉石	单斜	9.618	8.828	5.186	108°30′	3.19	13.5

图 3.2-8 是 $MgSiO_3$ 的 *T-P* 相图。由图 3.2-8 可知，滑石瓷烧成时形成的主晶相为原顽辉石，冷却至 1 042℃到 865℃之间具有转化为顽火辉石的倾向，至 865℃以下则具有转化为介稳晶型斜顽辉石的倾向。在 865℃以下，介稳晶型斜顽辉石可以长时间存在下来，不会转化为热力学稳定的顽火辉石。滑石瓷的老化或粉化是由于高温晶相原顽辉石在冷却、放置、使用过程中向顽火辉石或斜顽辉石的转化引起的。

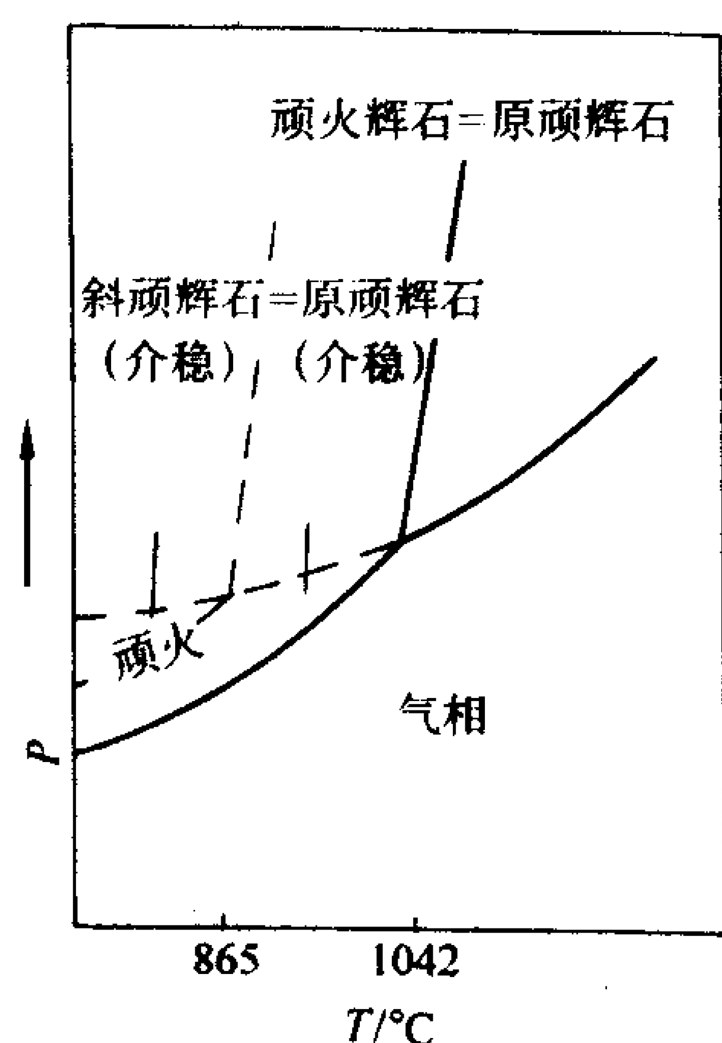


图 3.2-8 $MgSiO_3$ 的 *T-P* 相图

由表 3.2-7 中晶格参数计算的理论密度可知，原顽辉石在室温下转化成斜顽辉石时伴有约 2.8% 的体积变化，原顽辉石转化为顽火辉石时的体积变化还要大一些。如果从晶格参数分析，由于体积变化是晶体 *c*（轴缩短）和 *b*（轴伸长）等引起的总结果，转化过程中晶粒的长度变化所造成的影响必然较体积变化数值所体现的更为突出。转化过程中伴生的较大的应变必然产生较大的应力，这种相变应力的作用就是滑石瓷老化或粉化的更为直接的原因。原顽辉石是滑石瓷的主晶相，滑石瓷的优良性能与原顽辉石有直接关系。这样，解决滑石瓷的老化或粉化问题，就成了如何稳定原顽辉石使之在冷却、放置和使用过程中不至向顽火辉石或斜顽辉石转化的问题。

原顽辉石向顽火辉石或斜顽辉石的转化属于位移式转化，转化比较容易。要想有效防止原顽辉石向顽火辉石或斜顽辉石的转化，需要从多方面考虑。影响原顽辉石向顽火辉石或斜顽辉石转化的主要因素及抑制晶型转化的技术措施如下：

1）玻璃相的影响　滑石瓷的组织结构是由玻璃相对晶相的结合。如果在原顽辉石晶粒周围均匀地包裹上一层玻璃相，就能起到抑制原顽辉石转化的作用。反之若玻璃相不足，不能均匀而充分地包裹住原顽辉石晶粒，则玻璃相对转化的抑制作用就会削弱。同时还要考虑玻璃相的稳定性，如果玻璃相化学稳定性差或易于析晶，其抑制转化的作用也可能被削弱。总之，足够的、稳定的玻璃相对原顽辉石晶粒的均匀包裹是抑制晶型转化，防止滑石瓷老化的重要条件。

2）晶粒大小的影响　玻璃相对原顽辉石晶粒的均匀包裹能有效地防止细晶粒滑石瓷的老化和粉化。但是，如果瓷体中的原顽辉石晶粒发育得较大，则其转化所伴生的应力很大，从而破环了晶粒周围玻璃相的包裹和抑制作用，使滑石瓷失去稳定性。所以，为了避免滑石瓷的老化或粉化，必须保证瓷体具有细晶结构。

3）固溶体的影响　从晶体化学角度考虑，能够与偏硅酸镁（$MgSiO_3$）形成固溶体的加入物，必然对晶型转化过程产生影响。研究和生产实践表明，在滑石瓷瓷料中引人少量（例如 1%～2%）Mn^{2+} 置换 $MgSiO_3$ 中的 Mg^{2+}，形成固溶体，可以有效地防止滑石瓷的老化或粉化。在低损耗滑石瓷的生产中，引入 3%（质量分数）$MnSiO_3$（或以 $MnCO_3$ 与 SiO_2 的形式引入）配料，在避免老化和低损耗上已经取得了非常满意的效果。偏硅酸亚铁（$FeSiO_3$）也可以溶解在 $MgSiO_3$ 中，形成固溶体。但是，随着瓷料中铁含量的提高，滑石瓷老化或粉化的倾向变大，所以铁是滑石瓷中的有害杂质。

4）冷却条件的影响　冷却速度对滑石瓷中 $MgSiO_3$ 的晶型转化进程有直接影响。在 1 042℃以下是原顽辉石向顽火辉石或斜顽辉石转化趋向较大的温度区间，在条件许可的情况下，宜适当提高冷却速度。冷却速度的提高不仅减少在转化倾向较大的温度区间的停留时间，对避免玻璃的析晶、充分发挥玻璃相抑制晶型转化的作用来说也是有利的。当然冷却速度是受瓷件形状、大小和窑炉结构等多方面因素制约的。应根据具体条件统筹考虑各种因素的影响，恰当地确定冷却速度。

5）其他因素　例如原料和配料的组成、原料和配料的预烧、瓷料的烧成条件等，也都会影响滑石瓷的稳定性。但是一般说来，这些因素的影响也是通过玻璃相的数量和分布情况、晶粒的大小和固溶体形成的情况等来体现的。

（3）滑石瓷的性能

滑石瓷的介电常数低（一般 $\varepsilon = 6 \sim 7$），介质损耗角正切值低[$\tan\delta$ 波动于$(3\sim20)\times10^{-4}$]，绝缘强度通常为 20～30 kV/mm，体积电阻率高（100℃下的体积电阻率约 10^{14} Ω·cm），静态抗弯强度通常为 120～200 MPa，化学稳定性较好（耐酸、耐碱、耐腐蚀）。从频率特点看，滑石瓷的介电常数随着频率的升高而降低，在高频下随着温度的升高变化很小，如图 3.2-9 所示。$\tan\delta$ 在 $f = 10^6$ Hz 以前也是随着频率的升高而降低，如图 3.2-10 所示，所以用作高频装置瓷，特别用作基片和集成电路封装充分显示了滑石瓷的优点。

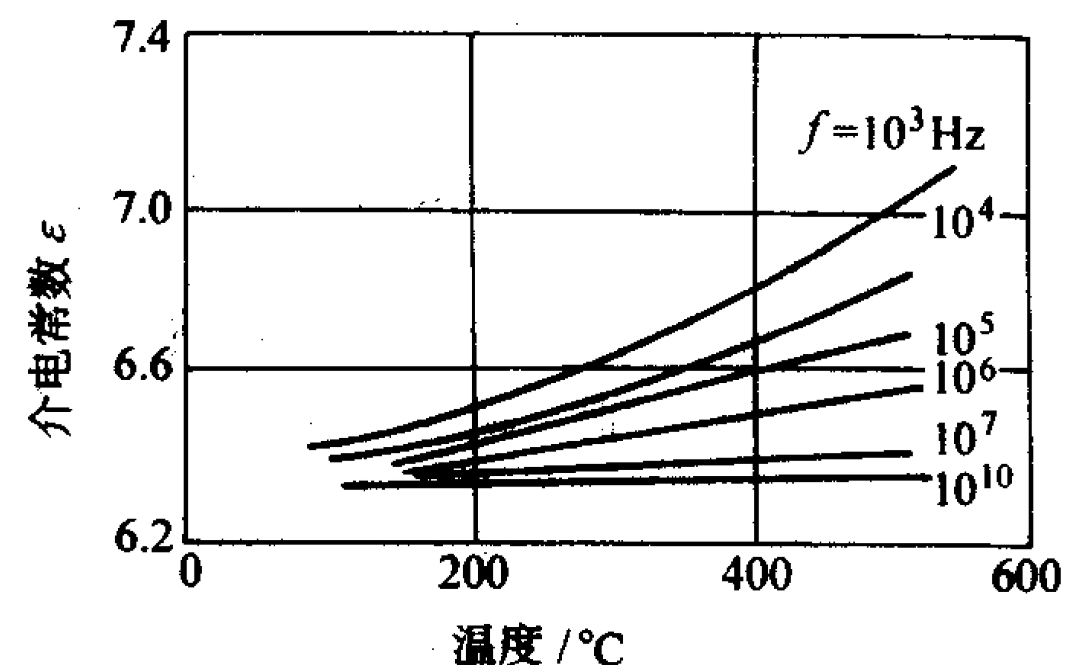


图 3.2-9 滑石瓷的介电常数随着温度和频率的变化趋势

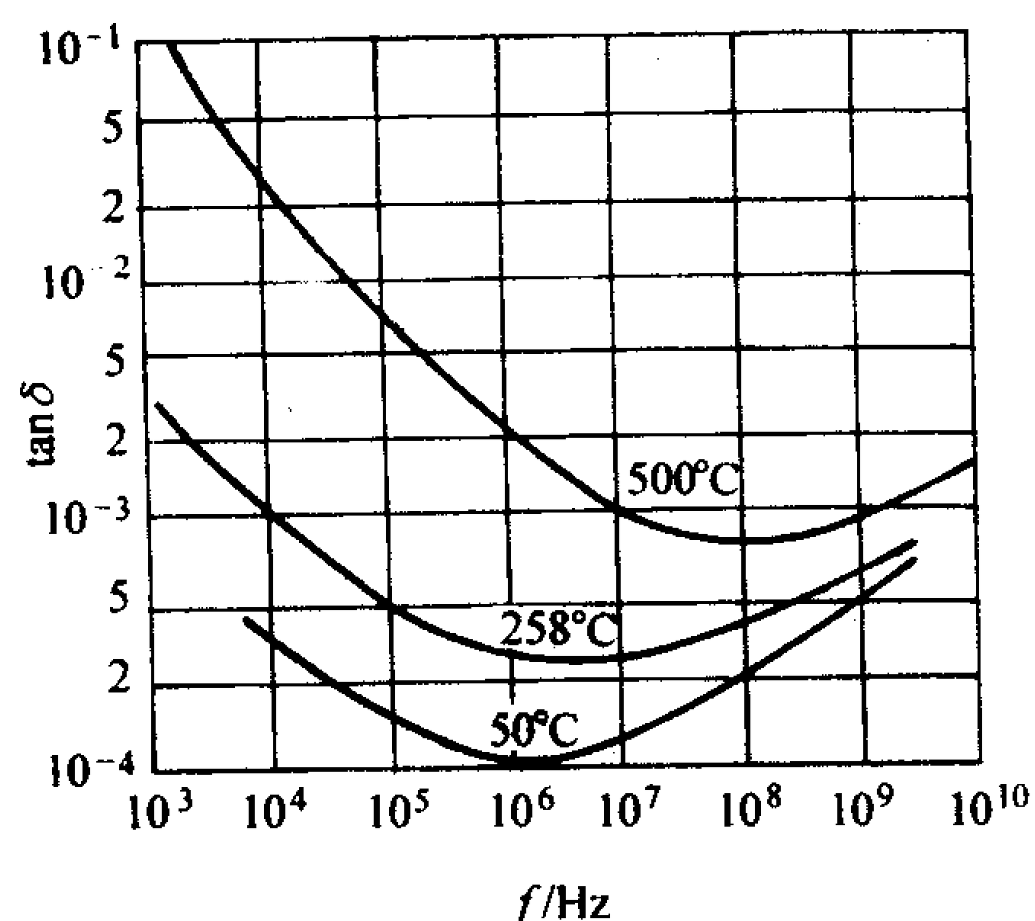


图 3.2-10 滑石瓷的介质损耗角正切值 tanδ 随着温度和频率的变化趋势

2.3 氧化铝瓷

氧化铝瓷是以 Al_2O_3 为主要原料，以刚玉（α-Al_2O_3）为主要矿物组成的陶瓷材料。Al_2O_3 陶瓷在电子技术领域中广泛用作真空电容器的陶瓷管壳、大功率栅控金属陶瓷管、微波管的陶瓷管壳、微波管输能窗的陶瓷组件、各种陶瓷基片（包括多层布线基片）及半导体集成电路陶瓷封装管壳等，它是电真空陶瓷的主要瓷种，也是生产陶瓷基片及多层布线封装管壳的一种基本陶瓷材料。

（1）氧化铝瓷的类型

Al_2O_3 瓷通常以配料或瓷体中的 Al_2O_3 的含量来分类，习惯上把 Al_2O_3 含量在 99%左右的陶瓷称为“99 瓷”，把含量 96%、95%和 90%左右的陶瓷依次称为“96 瓷”、“95 瓷”和“90 瓷”。Al_2O_3 含量在 85%以上的陶瓷通常称高铝瓷，含量 99%以上的称为刚玉瓷或纯刚玉瓷。

Al_2O_3 瓷的机械强度高，导热性能良好，绝缘强度和电阻率高，介质损耗低，介电常数一般在 8～10 之间，电性能随着温度和频率的变化比较稳定，特别是纯度（Al_2O_3 含量）达 99.5%的刚玉瓷，直到频率高达 10^{10} Hz 以上时，$\tan\delta < 1\times10^{-4}$。图 3.2-11～图 3.2-13 示出了高铝瓷的介电性能随着温度和频率的变化情况。

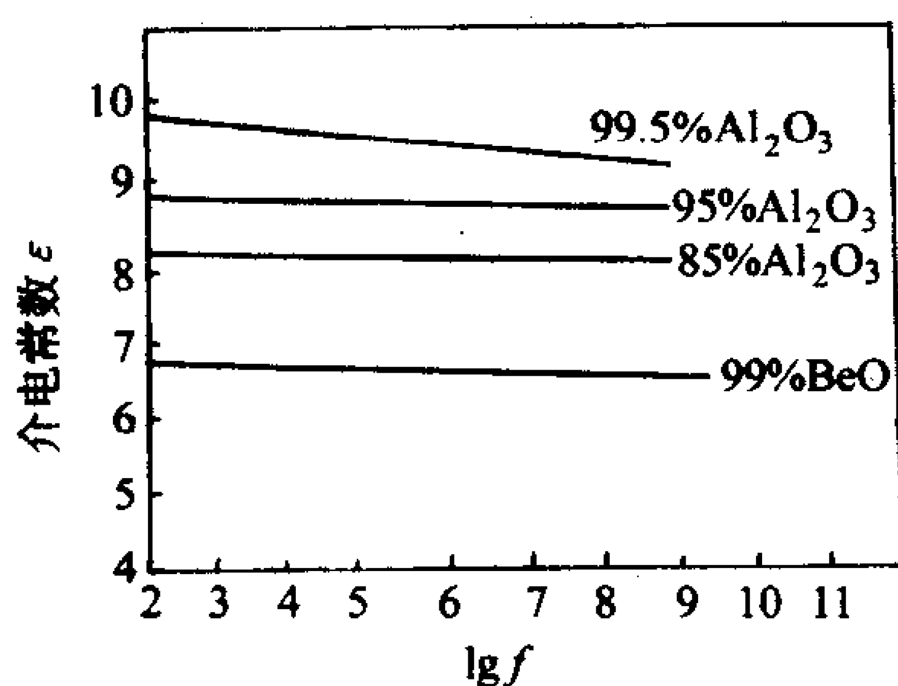


图 3.2-11 高铝瓷（及 BeO 瓷）介电常数随着频率的变化趋势

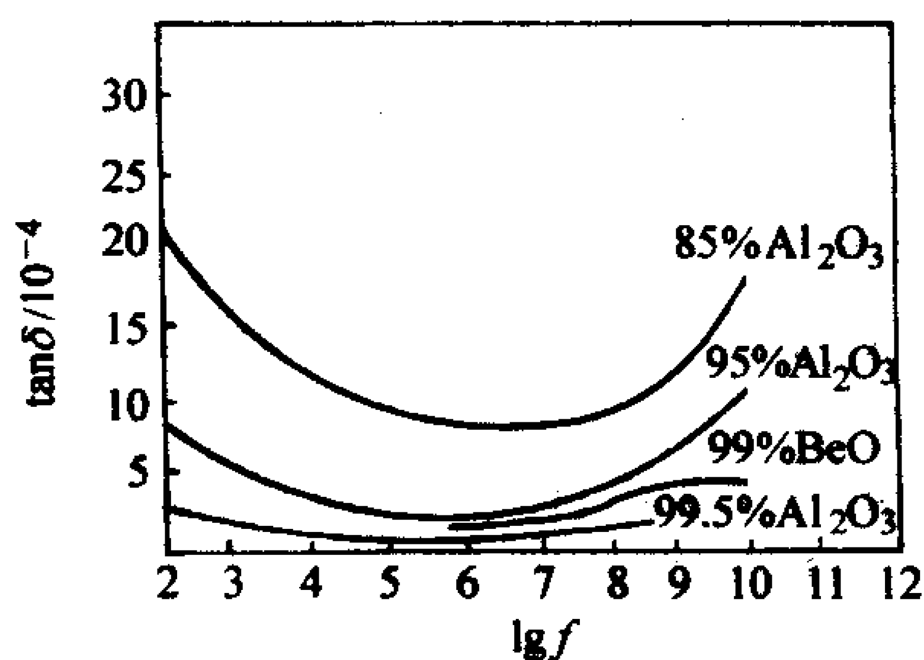


图 3.2-12 高铝瓷（及 BeO 瓷）tanδ 随着频率的变化趋势

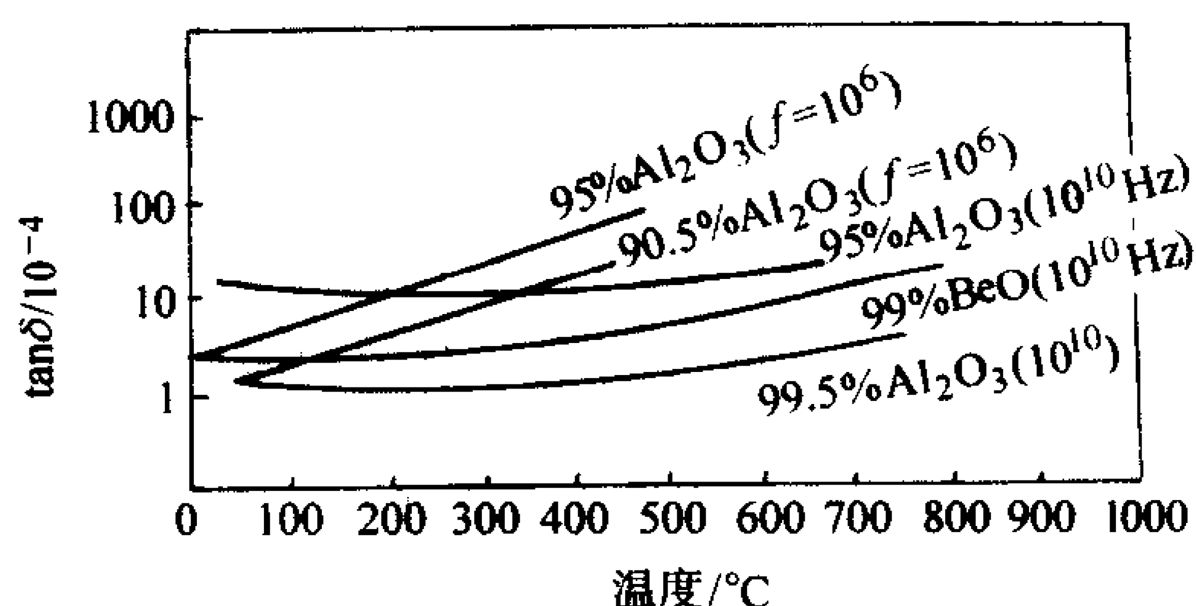


图 3.2-13 高铝瓷（及 BeO 瓷）在 10^6 Hz 和 10^{10} Hz 下的 tanδ 随着温度的变化趋势

高铝瓷的烧结温度较高（1 600～1 630℃）。为了降低烧结温度、降低成本，国内外都研制并生产了 Al_2O_3 含量在 75%～85%之间的 Al_2O_3 陶瓷。我国习惯上把这种 Al_2O_3 陶瓷称为“75 瓷”，广泛用作金属膜电阻和线绕电阻基体，也用作厚膜集成电路基片、集成电路扁平封装管壳等。特别是“97 瓷”和“99 瓷”，主要用作硅或混合集成电路薄膜基片。

除白色 Al_2O_3 陶瓷外，为了满足易熔玻璃封装管壳的遮光要求以及使数码显示基片具有清晰的显示特性，也研制了黑色或黑褐色的 Al_2O_3 陶瓷。

表 3.2-8 列举了一系列用作电子陶瓷材料的 Al_2O_3 陶瓷的基本性能。表 3.2-8 中列举的 T_e 值，即陶瓷材料的体积电阻率降低到 10^8 Ω·cm 时的温度是表征材料的绝缘性能随着温度降低情况的指标，电真空陶瓷希望具有较高的 T_e 值。$\varepsilon\tan\delta$ 称为损耗因数。对于装置瓷来说，损耗因数愈小愈好。

表 3.2-8 Al_2O_3 陶瓷的性能指标

颜色类别	白色 Al_2O_3 陶瓷					黑色 Al_2O_3 陶瓷	
Al_2O_3 含量/%	80	92	94	96	99.5	90	91
体积密度/g·cm^{-3}	3.3	3.6	3.65	3.8	3.89	3.6	3.9
抗弯强度/MPa	220	320	310	280	490	280	210
线胀系数（25～800℃）/10^{-6}K^{-1}	7.6	7.5	7.2	7.6	7.6	7.3	7.7
热导率/W·（m·K）$^{-1}$	17	17	17	21	37	17	17
绝缘强度/kV·mm^{-1}	10	10	10	10	10	10	10
体积电阻率/Ω·cm 20℃	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	10^{14}	10^{12}
体积电阻率/Ω·cm 300℃	10^{13}	10^{13}	10^{12}	10^{14}	10^{10}	10^9	10^8
T_e 值/℃	940	—	930	—	850	—	—
介电常数 ε（1 MHz）	8.0	8.5	8.6	9.4	10.6	—	7.9
tanδ（1 MHz）/10^{-4}	13	3	3	2	<1	—	—
ε·tanδ/10^{-4}	104	26	26	19	<10	—	—

（2）原料杂质对瓷料性能的影响

Al_2O_3 瓷的主要原料是工业 Al_2O_3，其中一般含有少量 Na_2O 杂质。Na_2O 使瓷体电性能显著恶化，电阻率降低，介质损耗显著提高。Na_2O 对 Al_2O_3 瓷体 tanδ 提高的有害影响与瓷体中 β-Al_2O_3 的存在有关。所谓 β-Al_2O_3 并不是 Al_2O_3 的变体，而是一种钠的多铝酸盐，其化学式为 $Na_2O\cdot11Al_2O_3$。β-Al_2O_3 系由少数 Al—O—Al 键把“尖晶石基块”连接起来

的层状结构。β-Al_2O_3 中的 Na 离子就处于"尖晶石基块"之间由少数 Al—O—Al 键支撑起来的空旷的空间内，在电场作用下，Na 离子在"尖晶石基块"之间的空旷地带沿电场方向比较自由地移动，从而表现了 β-Al_2O_3 极显著的离子电导特性。正因为如此，β-Al_2O_3 也就必然呈现出明显的电导损耗和离子松弛损耗。表 3.2-9 列举了 Al_2O_3 的 Na、Si 杂质共存时，杂质含量对烧成后瓷体介质损耗的影响。

表 3.2-9 Al_2O_3 的杂质含量对烧结瓷体介质损耗的影响

Al_2O_3 编号	杂质含量/10^{-6}		瓷体的 $\tan\delta/10^{-4}$
	Na	Si	
1#	105	100	2.0
2#	465	450	3.4
3#	1 500	500	5.8
4#	1 500	1 400	6.0
5#	2 300	2 100	2.0

从表 3.2-9 可以看出，虽然原料中 Na_2O 杂质能显著影响 Al_2O_3 烧结瓷体的介质损耗，Na_2O 含量的提高一般都要伴随着 $\tan\delta$ 值的显著增大（1# ~3# Al_2O_3 数据更为明显）。但是，Na_2O 含量的高低不是决定瓷体介质损耗的唯一因素。工业氧化铝中经常存在少量另一杂质 SiO_2，SiO_2 也是影响介质损耗的重要因素。原料中 SiO_2 含量的提高能显著消弱或消除 Na_2O 杂质对瓷体介质损耗提高的有害影响，3# ~5# Al_2O_3 数据更为明显。这是因为在 SiO_2 存在的情况下，Na 可以转移到硅酸盐玻璃相中形成钠长石（$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$）之类的化合物。

在 Al_2O_3 中引入少量 CaO 可形成六铝酸钙（$CaO \cdot 6Al_2O_3$），称为 Caβ-Al_2O_3，而 $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ 称为 Naβ-Al_2O_3。两者结构的主要不同仅在于 Caβ-Al_2O_3 为 Naβ-Al_2O_3 中"尖晶石基块"之间的 Na^+ 被数量大致少一半的 Ca^{2+} 取代。Caβ-Al_2O_3 和 Naβ-Al_2O_3 对 Al_2O_3 瓷体介电性能的影响截然不同，是由于 Ca^{2+} 是二价离子，价键较强，处于"尖晶石基块"之间的 Ca^{2+} 把"尖晶石基块"拉紧，使 Ca^{2+} 比较牢固地压在"尖晶石基块"之间，Ca^{2+} 失去了可动性。表 3.2-10 列举了 α-Al_2O_3、γ-Al_2O_3 及 Naβ-Al_2O_3 和 Caβ-Al_2O_3 的晶格参数，相对密度和折射率指标。Caβ-Al_2O_3 的 c 轴较 Naβ-Al_2O_3 的 c 轴缩短很多，这表明 Caβ-Al_2O_3 中的 Ca^{2+} 在"尖晶石基块"间被压得较紧。

表 3.2-10 Al_2O_3 变体和 β-Al_2O_3 的晶格参数和物理指标

矿物	晶系	晶格参数		相对密度	折射率	
		a	c		N_g	N_p
α-Al_2O_3	三方	4.470	12.96	3.99 ~ 4.00	1.767	1.659
γ-Al_2O_3	三方	7.895	—	3.42 ~ 3.47	1.690 ~ 1.733	—
$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	六方	5.615	22.584	3.23	1.690	1.635
$CaO \cdot 6Al_2O_3$	六方	5.560	21.930	3.54	1.757	1.750

从表 3.2-10 的相对密度数据可知，当 γ-Al_2O_3 经煅烧转化为 α-Al_2O_3 时，伴生有相当大的（14%）体积收缩。所以以 γ-Al_2O_3 为主要矿物组成的工业氧化铝配料前需经预烧，使 γ-Al_2O_3 比较充分地转化成 α-Al_2O_3，鉴于工业 Al_2O_3 中 Na_2O 杂质对瓷体介电性能的有害作用，煅烧 γ-Al_2O_3 时常掺入 1% ~3%（质量分数）的硼酸（H_3BO_3）以使原料中的 Na_2O 与硼酸作用形成易挥发的硼酸钠挥发掉，煅烧工业氧化铝时引入少量硼酸的作用可从表 3.2-11 列举的数据看得很清楚。

表 3.2-11 硼酸的加入量对煅烧铝氧组成的影响

工业氧化铝煅烧温度/℃	H_3BO_3 的加入量/%	煅烧后工业氧化铝的化学组成/%			
		Al_2O_3	Na_2O	B_2O_3	灼减
1 450	0	99.90	0.40	—	0.24
	1	99.92	0.045	痕迹	0.13
	3	99.33	0.14	0.91	—
1 600	0	99.02	0.20	—	0.18
	1	99.77	0.05	—	0.21
	3	99.67	0.027	—	—

煅烧工业氧化铝时引入 H_3BO_3 在促使 Na_2O 杂质挥发的同时，也促进了 γ-Al_2O_3 向 α-Al_2O_3 转化，工业铝氧引入 1% ~3%H_3BO_3 经 1 450℃以上煅烧，晶相转化即趋于完全。鉴于 H_3BO_3 具有上述作用，所以我国在生产高铝瓷时，在煅烧工业氧化铝时都加入 1% ~ 3%的 H_3BO_3。在生产"75 瓷"时，通常采用品级较低、杂质含量较多的工业氧化铝配料，但是，由于配料中采用了一定数量的黏土、滑石、$BaCO_3$、$CaCO_3$ 等，工业铝氧中 Na_2O 杂质的有害作用不会有明显的体现，因此在煅烧工业铝氧时一般不加入硼酸。

在生产 Al_2O_3 含量在 99.5%以上的高纯氧化铝瓷或透明氧化铝陶瓷时，一般不能用工业氧化铝做原料。在这种情况下，氧化铝原料的纯度应在 99.9%以上，通常用硫酸铝铵经提纯并加热分解来制备。

(3) 氧化铝瓷的组成和性能

在电子陶瓷中，"99 瓷"以及"97 瓷"主要用作集成电路基片。集成电路基片必须具有高度平坦光滑的平面。为了保证基片经仔细抛光后具有极高的表面光洁度，基片本身必须充分致密，而且应保证晶粒细小、晶粒结合性能良好。少量 MgO（加入量为 0.05% ~ 0.25%）对抑制 Al_2O_3 晶粒生长、保证 Al_2O_3 陶瓷具有微晶结构都呈现明显的效果，因此在生产"99 瓷"或"97 瓷"时，MgO 是常常采用的一个加入物。MgO 的缺点是高温挥发性较明显，处于瓷体表面的 MgO 组分在烧成过程中易于挥发，使瓷体表面层中晶粒成长得较大。现在多采用 MgO 和 La_2O_3 或 MgO 和 Y_2O_3 等复合加入物来生产"99 瓷"和"97 瓷"。La_2O_3 和 Y_2O_3 高温下不易挥发，而且 La_2O_3 或 Y_2O_3 的引入可降低烧结温度，拉宽烧结范围，晶界结合性能良好，使瓷体的致密度进一步提高。实践表明在生产"99 瓷"时，外加 0.05% MgO 和 0.05% Y_2O_3 的复合加入物就可以收到明显的效果。

采用添加上述复合加入物的高铝瓷配方，经振磨工艺取得超细粉料，流延成形、精密控制烧结温度制成的厚薄膜集成电路基片，不通过机械加工即具有高的尺寸精度（尺寸误差为 0.5% ~ 1%）和表面粗糙度（0.5 ~ 1 μm）。目前大量生产的高铝瓷普遍采用 CaO、MgO、SiO_2 等熔剂类加入物（以黏土、$CaCO_3$、滑石、SiO_2 等引入）。对这类陶瓷的组成和性能从两个方面讨论。

1）瓷料的矿物组成 Al_2O_3 含量处于 90% ~95%左右的 Al_2O_3 白色瓷料，一般都为 CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 系瓷料（包括 CaO-Al_2O_3-SiO_2 系和 MgO-Al_2O_3-SiO_2 系瓷料）。图 3.2-14 是高 Al_2O_3 含量部分的 CaO-Al_2O_3-SiO_2 系相图。从该图可知，与刚玉（α-Al_2O_3）处于平衡的矿物有三个：莫来石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 简写作 A_3S_2）、钙长石（$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$，简写作 CAS_2）和六铝酸钙（$CaO \cdot 6Al_2O_3$，简写作 CA_6）。该系统中的 Al_2O_3 陶瓷的组成点可以处于三角形 CA_6-CAS_2-Al_2O_3 内，也可以处于三角形 A_3S_2-CAS_2-Al_2O_3 内，这取决于瓷料组成的 SiO_2/CaO 比值。如果瓷料的 SiO_2/CaO（分子比）< 2，

即 SiO_2/CaO（质量比）< 2.16，组成点显然处于三角形 CA_6-CAS_2-Al_2O_3 内。这种情况下，瓷料的平衡矿物组成是三角形三个顶点所表示的三个矿物：刚玉、钙长石和六铝酸钙。如果瓷料的 SiO_2/CaO（分子比）> 2 即 SiO_2/CaO（质量比）> 2.16，组成点显然处于三角形 A_3S_2-CAS_2-Al_2O_3 内。这时瓷料的平衡矿物由刚玉、莫来石和钙长石组成。

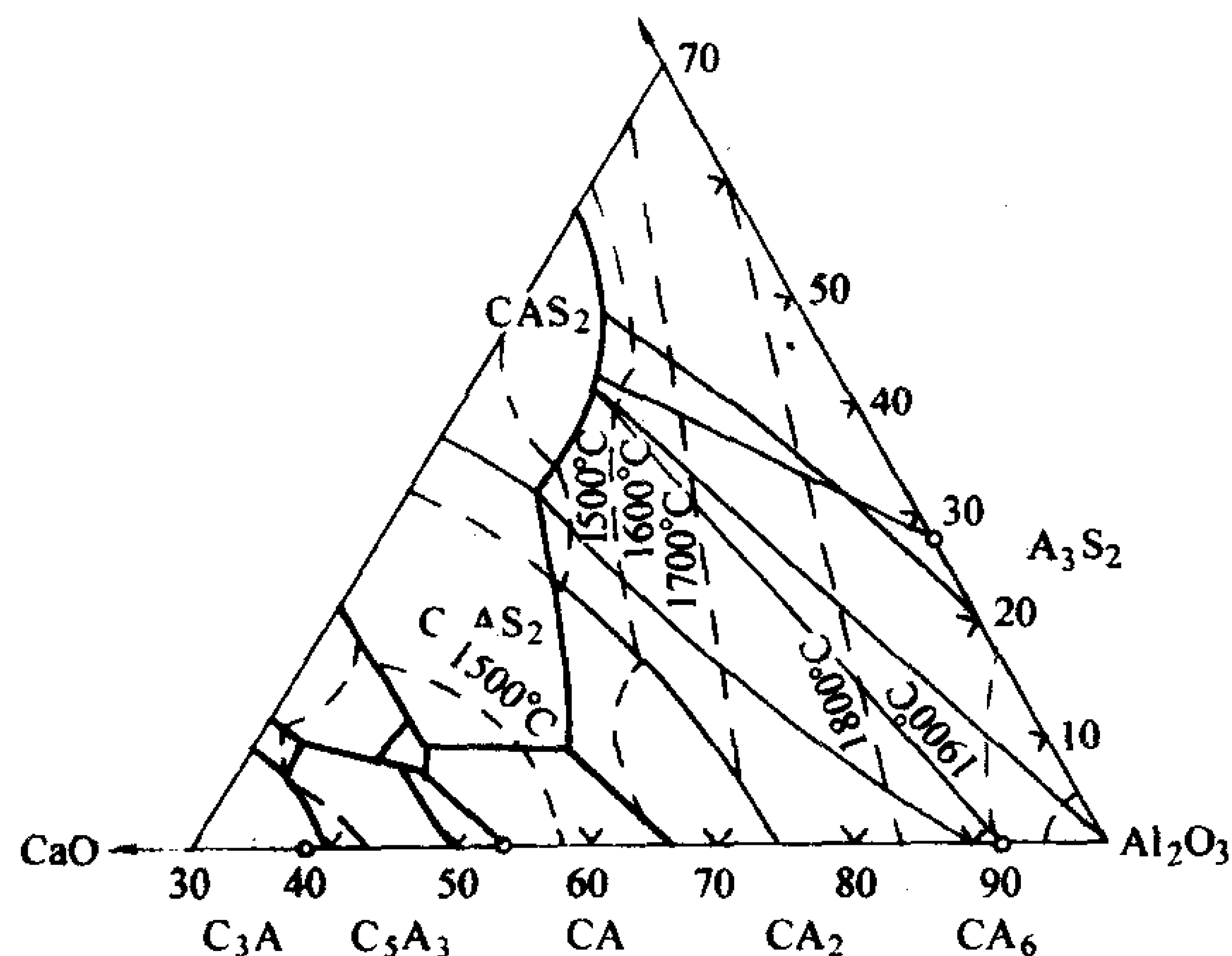


图 3.2-14 CaO-Al_2O_3-SiO_2 系相图（高 Al_2O_3 含量部分）

图 3.2-15 是 MgO-Al_2O_3-SiO_2 系相图的高 Al_2O_3 含量部分。该系统中与刚玉处于平衡的矿物只有两个：莫来石和尖晶石（MgO·Al_2O_3，简写作 MA）。所以对 MgO-Al_2O_3-SiO_2 系 Al_2O_3 瓷料来说，其平衡矿物组成为刚玉、莫来石和尖晶石。

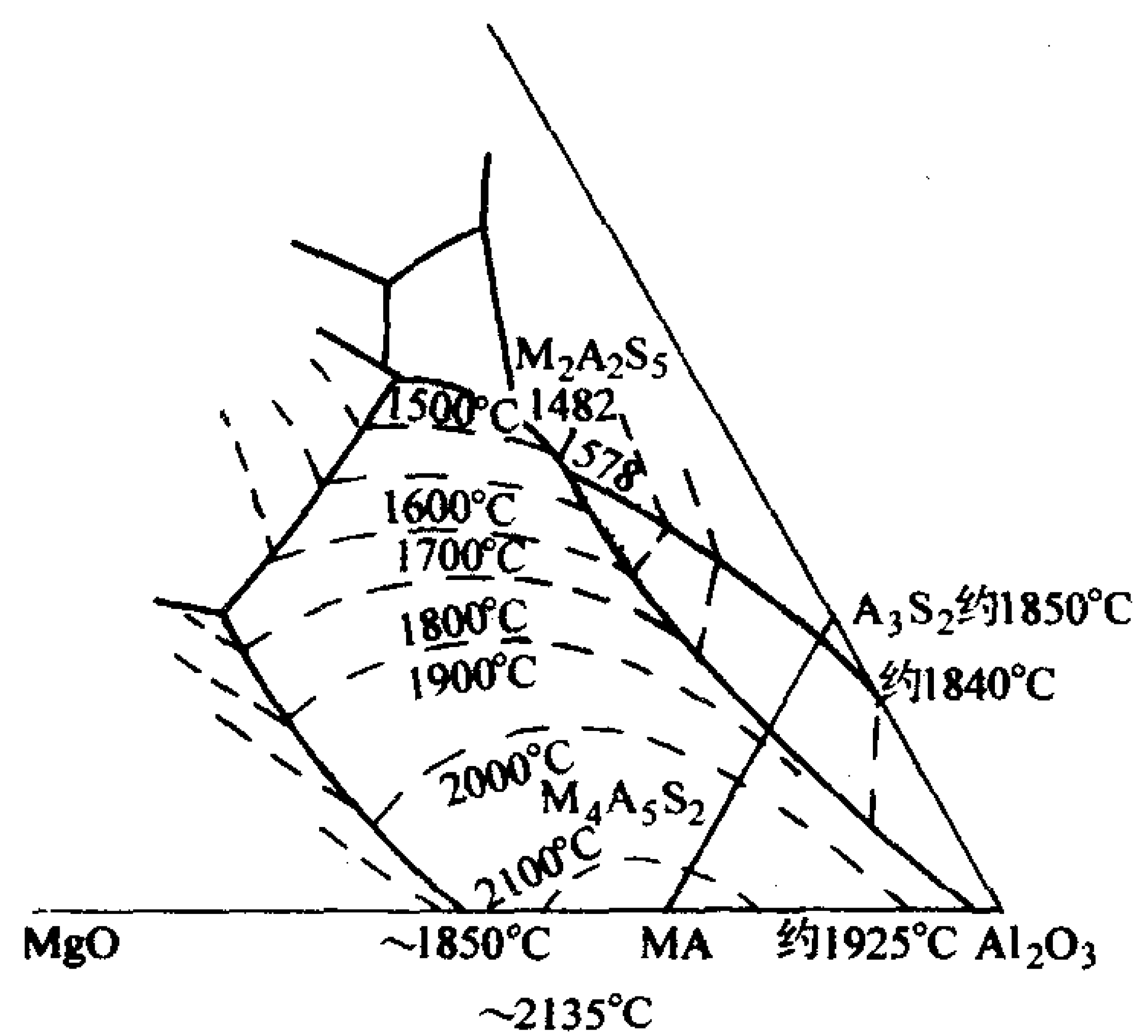


图 3.2-15 MgO-Al_2O_3-SiO_2 系相图（高 Al_2O_3 含量部分）

从现有的 CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 系相平衡资料来看，系统中没有发现能与刚玉处于平衡的四元化合物。所以可以认为，在 CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 四元系内，Al_2O_3 瓷料煅烧后的平衡矿物组成：在 SiO_2/CaO < 2.16 时，为 MA、CAS_2、CA_6 和 α-Al_2O_3；在 SiO_2/CaO > 2.16 时，为 MA、CAS_2、A_3S_2 和 α-Al_2O_3。实际上物系总会在一定程度上偏离平衡状态。在实际烧成的瓷体中常常存在玻璃相（非平衡相）。此外还发现，在 CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 系的 Al_2O_3 瓷中常常出现非平衡矿物钙铝萤长石（化学式为 2CaO·Al_2O_3·SiO_2，简写作 C_2AS）。瓷料矿物组成是影响或决定瓷料性能的基本因素，Al_2O_3 瓷料中各平衡矿物以及较易存在的非平衡矿物 C_2AS 的介电性能见表 3.2-12。

2）熔剂类氧化物的组成与瓷料性能的关系　CaO、MgO 和 SiO_2 是白色 Al_2O_3 瓷料经常采用的熔剂加入物。含 94% Al_2O_3 的 CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 系瓷料的熔剂组成变动实验结果说明，瓷体的体积电阻率 ρ_v（25℃）都在 10^{13} Ω·cm 以上；介电常数（ε）随着熔剂组成的改变变化不大（在 10% 幅度内变化）。从对介质损耗的影响来看，S/C = 2.16 附近的瓷料的 tanδ 值明显增高。

表 3.2-12 CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 系 Al_2O_3 瓷的平衡矿物组成及其介电性能（25℃，1 MHz）

性能 \ 矿物	α-Al_2O_3	A_3S_2	CA_6	CAS_2	C_2AS
介电常数	9.6～11	6.6	14.6	6.2	8.2
介质损耗	$<1\times10^{-4}$	13×10^{-4}	11×10^{-4}	3×10^{-4}	2×10^{-4}

表 3.2-12 列举了 CaO-MgO-Al_2O_3-SiO 系 Al_2O_3 瓷料中各平衡矿物及其介电常数和介质损耗。表 3.2-12 中列举的钙长石（CAS_2）的介质损耗并不高（tanδ = 3×10^{-4}），但是当 S/C 比值与钙长石相应时（即 S/C 为 2.16 时），Al_2O_3 陶瓷即呈现出 tanδ 的显著增高。从相平衡角度考虑，S/C = 2.6 左右时，有利于较多的钙长石 CAS_2 次生矿物的形成，这时 Al_2O_3 瓷体介质损耗的显著增高不应是 CAS_2 本身性能的体现。对于这一现象的解释是：钙长石的线膨胀系数比主晶相 α-Al_2O_3 的低得多，在含有 CAS_2 次生晶相的 Al_2O_3 瓷体内，在烧成后的冷却过程中，将在 α-Al_2O_3 与 CAS_2 的界面上产生应力甚至出现微裂纹，而内应力和微裂纹的存在必然会导致介质损耗的明显增高。因此，从瓷料组成上避开 S/C = 2.16 附近的区域和从烧成冷却制度上避免生成 CAS_2 次生晶相，应视为降低瓷体介质损耗的措施之一。

半导体集成电路陶瓷封装及基片在生产过程和封装清洗过程中常常要经受酸、碱的处理。所以对 Al_2O_3 陶瓷的耐酸、碱腐蚀性能，应成为必须考虑的问题。实验确定：MgO-Al_2O_3-SiO_2 系的 Al_2O_3 陶瓷的耐酸、碱腐蚀性能较好，而 CaO-Al_2O_3-SiO_2 系的 Al_2O_3 陶瓷则较差。Al_2O_3 陶瓷配方中常常引入 BaO（以 $BaCO_3$ 形式引入），不仅能进一步提高陶瓷材料的体积电阻率，改善瓷体的表面粗糙度，而且，可使 BaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 系的瓷料耐酸、碱腐蚀性能很好。

（4）氧化铝瓷的烧结

氧化铝陶瓷有许多优良的性能，但是烧结温度高，通常在 1 600℃以上，"99 瓷"的烧结温度甚至高达近 1 800℃。如此高的烧结温度不仅会促使晶粒迅速长大，甚至可能造成剩余气孔不能完全排除并聚集长大，从而使材料性能恶化。在如此高的烧结温度下，氧化铝陶瓷中和一些加入物或着色剂的高温挥发也常常对陶瓷材料的生产和性能产生一定的影响。另外，烧结温度高对窑炉热工设备的要求高，能耗大。因此，降低烧结温度和有效抑制瓷料高温下的挥发一直是人们追求的目标。

1）瓷料高温下的挥发　物质的高温挥发是一种固有属性，而陶瓷材料配料组分挥发性的高低直接关系到陶瓷材料的生产和使用。因此，在 Al_2O_3 陶瓷的生产上，必须对瓷料的挥发给予足够重视。

表 3.2-13 列举了一些化合物的蒸气压达到 10^{-2} Pa 时的温度，图 3.2-16 列举了一些化合物的高温挥发速度 [g/ (cm^2·s)]。

表 3.2-13 一些化合物蒸气压为 10^{-2} Pa 时的温度

化合物	Y_2O_3	ZrO_2	Al_2O_3	BeO	La_2O_3	TiO_2	V_2O_3	CoO
T/℃	2 098	2 077	1 905	1 870	1 816	1 780	1 747	1 727
化合物	VO	WO_2	TiO	MgO	SrO	FeO	MnO	CaO
T/℃	1 655	1 527	1 572	1 566	1 517	1 371	1 346	1 297

续表 3.2-13

化合物	BaO	MoO_2	NiO	CaF_2	Li_2O	WO_3	B_2O_3	ZnO
T/℃	1 297	1 277	1 237	1 104	1 085	1 079	970	871

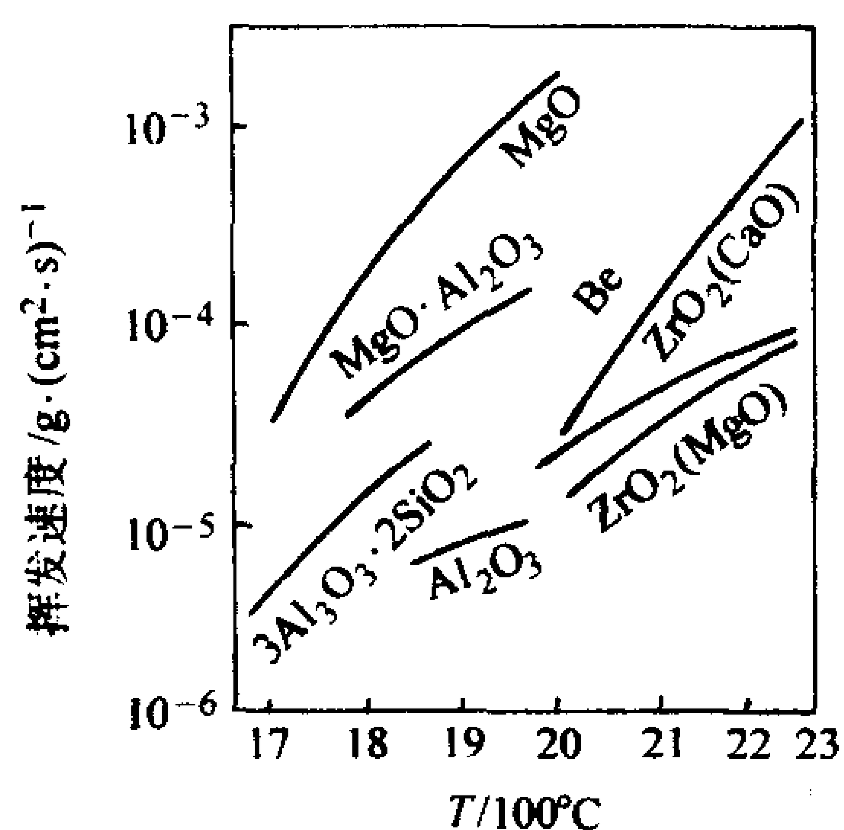


图 3.2-16 一些化合物的高温挥发速度

从表 3.2-13 和图 3.2-16 列举的数据可以看出：

① 氧化铝陶瓷主要组成的 Al_2O_3 是一种高温下挥发较弱的氧化物。

② 在"99 瓷"的生产中经常用来抑制晶粒生长、使瓷体具有细晶结构的加入物 MgO，具有较高的高温挥发性；当 MgO 结合成尖晶石 $MgO·Al_2O_3$ 后，其挥发速度有所降低，但对比起来，$MgO·Al_2O_3$ 的高温挥发速度仍比较明显。

③ 在"99 瓷"、"97 瓷"以及某些"95 瓷"的生产中，有时与 MgO 同时引入的 La_2O_3、Y_2O_3 等稀土氧化物的高温挥发性较弱。

④ 对于广泛用作 Al_2O_3 含量在 90% ~ 95%左右的 Al_2O_3 陶瓷的溶剂类加入物 MgO、CaO、BaO、SiO_2 来说，只有 CaO 的高温挥发性较弱，其他氧化物的挥发性都较强，但挥发性较强的氧化物结合成复合氧化物（如 $3Al_2O_3·2SiO_2$ 等）时，挥发速度或挥发性会呈现不同程度的降低。

⑤ 前面提到可用作 Al_2O_3 陶瓷溶剂类加入物的 CaF_2、B_2O_3 等高温挥发性很强，在高温烧成的 Al_2O_3 瓷料配方中引入 CaF_2 等不一定妥善。实践也表明，即使在烧成温度较低的"75 瓷"瓷料中引入少量 CaF_2，烧成后的瓷体也易出现针孔。

2）氧化物添加剂对氧化铝陶瓷烧结的作用　大量的研究表明，在氧化铝陶瓷配料中加入少量其他氧化物对氧化铝陶瓷的烧结有明显的促进作用。这些氧化物包括 MgO、Cr_2O_3、TiO_2、La_2O_3 和 Y_2O_3 等。其中对 MgO 的研究比较深入，因而也获得广泛的应用。

在 Al_2O_3 瓷料中加入少量的 MgO（0.05% ~ 0.25%），除了显著改善烧结性外，还可有效地抑制 Al_2O_3 晶粒的生长，避免出现二次再结晶，对保证 Al_2O_3 陶瓷的微晶结构具有明显的效果。因此，在生产"99 瓷"和"97 瓷"时，MgO 是经常采用的一个加入物。根据有关文献资料[1]，MgO 的作用机理有以下几种。

① 氧化镁分凝引起溶质阻滞作用，减慢晶粒生长速度，抑制晶粒长大。

② 氧化镁与氧化铝在晶界上形成镁铝尖晶石第二相，并包裹在氧化铝晶粒表面，阻碍了传质过程的进行，钉扎晶界移动，抑制了晶粒的长大。

③ 氧化镁溶入氧化铝晶格中，伴随固溶体的形成产生结构缺陷（氧空位），使氧离子扩散速率增强，促进烧结。

④ 表面扩散增强。

当氧化铝陶瓷烧结中有液相存在时，MgO 可以起到不同的作用，作用机理有如下几种。

① MgO 作为一种清除剂，驱使杂质离子形成的液相转变为固溶体。

② MgO 的引入可以改变内部界面能，促使液相对氧化铝颗粒的润湿。

③ MgO 作为添加剂，导致部分液相析晶，阻碍了物质从一个晶粒向另一个晶粒的迁移。

④ MgO 的引入改变了液相的性质，提高了液相的黏度，阻碍液相 - 晶粒之间发生溶解沉淀反应，阻碍物质在液相中的迁移，从而抑制晶粒长大。

MgO 的缺点是高温挥发性较明显，处于瓷体表面的 MgO 组分在烧成过程中易于挥发，使瓷体表面层中晶粒长得较大，现多采用氧化镁和氧化镧或氧化镁和氧化钇等复合加入物来抑制氧化镁的挥发。

在氧化铝陶瓷中引入少量氧化钇可以促进烧结，抑制晶粒长大。大多数研究表明，氧化钇与氧化铝形成钇铝石榴石，并在晶界处偏析或在晶粒表面上析出，氧化钇在氧化铝中固溶度不大，有的研究者认为 Y^{3+} 的固溶度为 300×10^{-6}。若大于 300×10^{-6}，则大部分析出钇铝石榴石，从而减小晶粒尺寸。当小于 300×10^{-6}时，则大部分固溶在氧化铝晶格中。氧化镧是一种具有较广用途的稀土氧化物，有关研究资料认为，由于 La^{3+} 与 Al^{3+} 半径相差较大，氧化镧在氧化铝中难于固溶，从而形成晶界第二相，抑制晶粒长大。另外，氧化镧还能使高温下的液相黏度降低，改善润湿状况，促进烧结，获得良好的显微结构。氧化镧和氧化钇高温下不易挥发，可降低氧化铝的烧结温度，拉宽烧结范围，使瓷体的致密度进一步提高。

（5）着色氧化铝瓷

着色氧化铝瓷通常是在氧化铝瓷料中有目的地加入着色氧化物，使氧化铝瓷呈现特定的颜色，满足某些使用上的需求。本节首先介绍陶瓷的着色机理，然后简单介绍黑色氧化铝瓷。

1）陶瓷的着色机理　物体呈现各种颜色是由于波长不同的光被物体吸收，它的补色被反射造成的。如下表所示

波长/μm	393	约 440	约 490	约 565	约 595	约 620	约 770
呈现的颜色	紫	蓝	青	绿	黄	橙	红

过渡元素（Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Ti、V 等）的最外层或次外层电子是不饱和的。当白色光照射到含有这类元素或离子的陶瓷材料时，常伴随着这类离子的外层和次外层电子间的转移，相应地对光波产生某一特征波段的选择性吸收。陶瓷材料也就呈现了这一特征波段的颜色的补色。含 1%左右 Cr_2O_3 的 Al_2O_3 陶瓷常呈现红色，就是因为固溶到 Al_2O_3 晶格中的铬离子对可见光的 491 ~ 500 μm 频段（即蓝绿色频段）有强烈的选择性吸收，从而使瓷体呈现蓝绿色的补色——粉红色。所以，着色陶瓷对白色光谱的反射光谱即可作为对陶瓷颜色的量度。如果陶瓷的反射频谱的反射强度或反射率很低，说明陶瓷材料对可见光各频段的电磁波有非常强烈的吸收，陶瓷就会呈现深色或黑色。因此黑色 Al_2O_3 陶瓷是含有在可见光范围内对各色光波均匀地、大幅度地吸收的各种着色离子的 Al_2O_3 陶瓷。

2）黑色氧化铝瓷　由于半导体集成电路常具有明显的光敏性，要求作封装管壳的氧化铝陶瓷应有遮光性。用于数码管衬板的 Al_2O_3 陶瓷也要求呈黑色，以保证数码显示清晰。为此，国内外研制出黑色氧化铝陶瓷用于集成电路管壳，这种陶瓷除遮光性好以外，还具有工艺简单、烧结温度低等优点，所以成本较低。我国在黑色陶瓷色料的研制和应

用上具有很高水平，发现了不少具有实用意义的黑色色料系统。例如，Fe-Cr-Co 系和 Fe-Cr-Co-Mn 系黑色色料都是陶瓷黑色色料的常用系统。这类系统的色料通常以尖晶石（$Me^{2+}O \cdot Me_2^{3+}O_3^{2+}$）的形态存在。图 3.2-17 所示为一些尖晶石类色料的反射频谱曲线。那些在各频段中反射率都很低的色料即可以作为陶瓷的黑色着色剂。

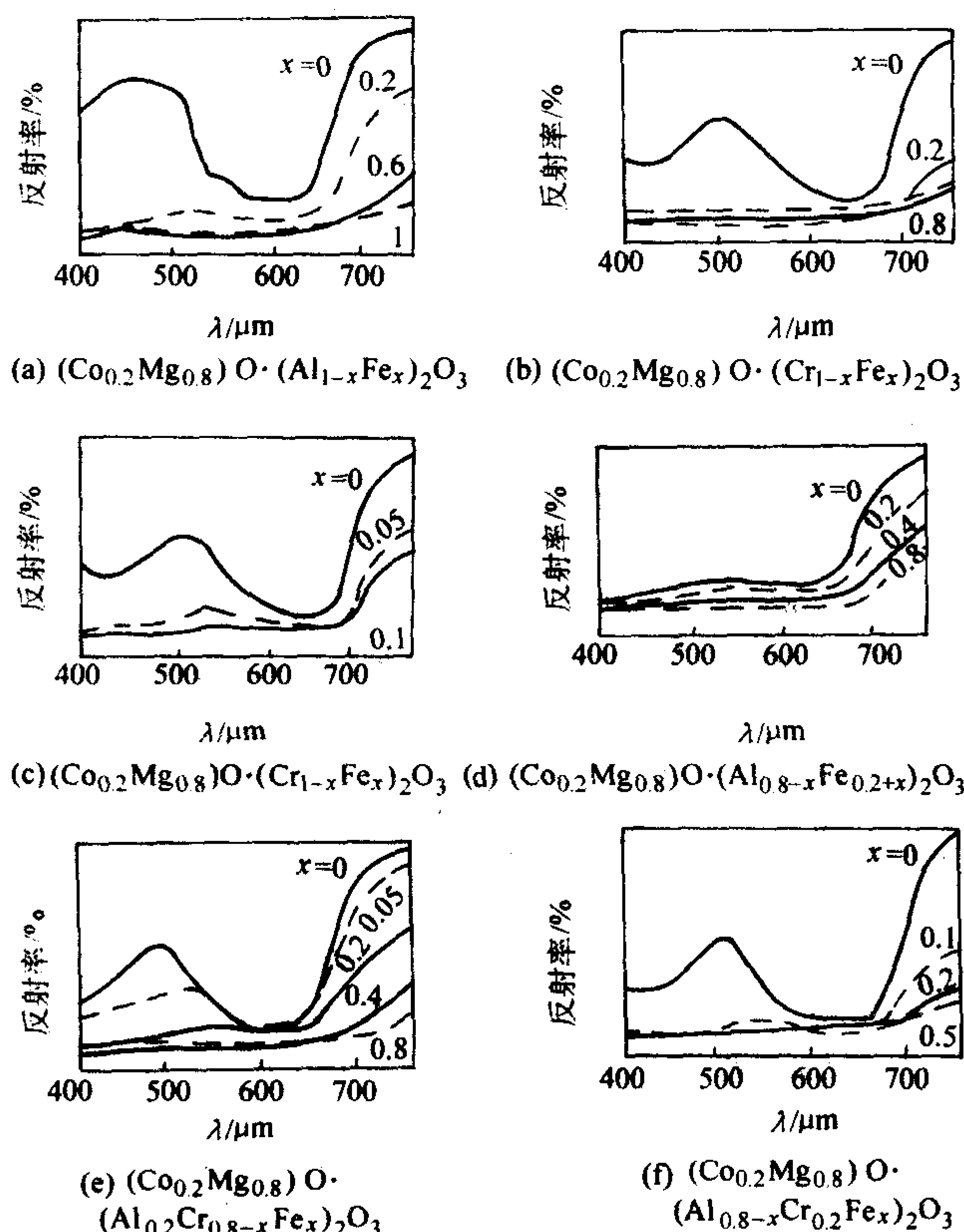


图 3.2-17 尖晶石类色料的反射光谱

作为电子技术应用的 Al_2O_3 陶瓷，黑色着色剂或色料的选择还必须考虑陶瓷材料的其他性能。例如必须考虑到陶瓷材料具有较高的电阻率等。不仅要保证瓷料颜色的黑度、质地的致密，还应保证瓷体的绝缘特性以及用作电子器件时所应具备的其他性能。用作 Al_2O_3 黑色瓷料的着色氧化物有 Fe_2O_3、CoO、NiO、Cr_2O_3、MnO、TiO_2、V_2O_5 等，而以 Fe_2O_3、CoO、Cr_2O_3、MnO 最为常用。这些常用的着色氧化物在高温下的挥发性都较强。因此，抑制这类氧化物的挥发在拟定配方时就应该注意。通常，挥发速度随着温度的升高而升高，因此，选择较低烧成温度的瓷料组成对抑制色素氧化物的挥发有直接效果。例如，向纯度 99.3% 的工业氧化铝中加入 3%～4% 的 MnO_2 和 TiO_2 的低共熔物，在 1 250℃下烧结的试样的密度可以达到 3.71～3.75 g/cm³。可见 MnO_2、TiO_2 低共熔物对 Al_2O_3 陶瓷具有强烈促进烧结的作用。

在含 MgO 的 Fe_2O_3-CoO-Cr_2O_3-MnO_2 系黑色料的 Al_2O_3 瓷中，尖晶石的通式可写为：$(Mg,Co)O \cdot (Al,Cr,Fe,Mn)_2O_3$ 或 $(Mg,Co,Fe,Mn)O \cdot (Al,Cr,Fe,Mn)_2O_3$。色素氧化物形成尖晶石后，其高温挥发性一般会降低。因此，能够保证在较低的温度（色素氧化物的挥发还不明显的温度）下，使色素氧化物结合成尖晶石，是抑制色素挥发的重要措施。

随着集成电路的迅速发展，需要大批量、低成本生产具有遮光特性的易熔玻璃封接的黑色 Al_2O_3 陶瓷封装管壳。表 3.2-14 列出了专利资料中几个在空气中烧成的黑色 Al_2O_3 瓷的配方和性能。表 3.2-14 中 1# 配方系在 1 350℃下保温 2 h 烧成，2# 配方系在 1 450℃下保温 2 h 烧成。这两种黑色氧化铝瓷料的烧成温度是比较低的，这与瓷料中同时含有 MnO_2 和 TiO_2 有关。两种黑色 Al_2O_3 陶瓷经 1 250℃在还原气氛中处理后，体积电阻率不发生变化，仍保持为 10^{11} Ω·cm，这与瓷料配方中含 CoO 有关。

表 3.2-14 空气中烧成的黑色 Al_2O_3 瓷的配方和性能

配方编号	组成/%							性能	
	Al_2O_3	CoO	MnO_2	Cr_2O_3	V_2O_5	SiO_2	TiO_2	颜色	ρ_v/Ω·cm
1#	91.0	0.5	3.7	2.1	0.3	0.4	2.0	黑	10^{11}
2#	92.4	0.2	3.3	2.3	—	0.3	1.5	黑	10^{11}

2.4 高热导率瓷

随着有源元件集成度的提高，对电路基片和封装管壳的热导率提出了愈来愈高的要求。研究并生产高热导率的电子陶瓷材料，对于发展高集成度电子器件具有十分重要的意义。本节首先讨论高热导率材料的结构特点，然后介绍 BeO 瓷、BN 瓷、AlN 瓷和 SiC 瓷。

（1）高热导率材料的结构特点

固体材料导热的机制有两种。一种是通过自由电子进行热的传递，这是金属材料导热的主要机制。另一种是通过点阵或晶格振动，即通过晶格波或称热波来进行热的传递，这是电绝缘介质导热的主要机制。

根据量子理论，热波可以作为一种粒子——声子的运动处理，即热波和其他波一样有波动性和粒子性。图 3.2-18 是德拜的热波示意图。声子通过晶体结构基元（原子、离子或分子）的相互制约和相互谐调的振动来实现热的传递。可以设想，如果晶体为完全理想结构的非弹性体，则热可以自晶体的热端不受任何干扰或散射，径直传向冷端，即晶体的热导率可以很高。但是，事实并不是这样。在温度非常低的情况下，即使通常的声波也不能在一个最完整的晶体中径直传播而不受干扰或散射。这是因为，任何晶体总有一定的弹性，而晶体中的结构基元总是处在不断的热起伏中。所以，在任何一瞬间，晶体内的结构基元都不可能具有完全严格的均匀分布，总是存在稀疏稠密不同的区域。因而，声子在晶体或其他固体中传播时，总会受到偏转和散射，从而使热导率降低。

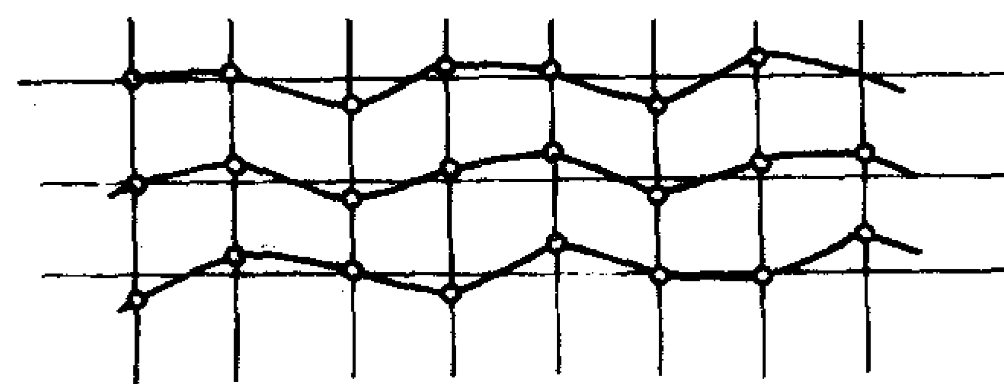


图 3.2-18 晶格波或热波示意图

晶体的性质是其组成和结构的反映。对于无机非金属晶体来说，高热导率晶体具有以下结构特点。

1）高热导率晶体都是共价键晶体或共价键很强的晶体。这一点可保证晶体具有极高的键强和极强的键的方向性，使晶体结构基元的热起伏限制到最低程度。

2）高热导率晶体结构基元的种类较少，原子量或平均原子量较低。因为结构基元种类多和质量高都会增强对晶体中格波的干扰和散射，从而使热导率降低。

3）对于某些层状结构的晶体来说，沿层片方向强的共价键结合可以保证沿层片方向有高的热导率，但是层片与层片之间弱的结合力会使沿垂直层片方向的热导率显著降低。

上述结构特点表明，高热导率晶体是由原子量较低的元素构成的共价键或共价键很强的单质晶体及一些二元化合物。高热导率晶体并不多见，热导率在 2 W/（cm·K）以上的非金属晶体只有金刚石、石墨、BN、SiC、BeO、BP 和 AlN 等几种，其结构和热导率见表 3.2-15。为了便于对比，表 3.2-15 中也列出了高热导率金属铜和铝的热导率值。

表 3.2-15 几种高纯单晶体 300 K 下的热导率①

材料	晶体结构	高纯单晶的热导率/W·（cm·K）$^{-1}$
金刚石	金刚石	20
石墨	石墨（层状）	20（垂直于 c 轴）
立方 BN	闪锌矿	(13)
SiC	闪锌矿	4.9
BeO	纤锌矿	3.7
BP	闪锌矿	3.6
AlN	纤锌矿	2（3.2）
六方 BN	类石墨（层状）	2（垂直于 c 轴）
铜	立方密堆积	4
铝	立方密堆积	2.4

① 对于纤锌矿结构的晶体（BeO 和 AlN）的数值为沿 c 轴及 a 轴方向的平均值。括号内的数值由 1 W/（cm·K）=0.239 cal/（cm·s·K）计算。

在陶瓷材料中，杂质、晶界、气孔以及其他结构缺陷都对热波进行干扰和散射，从而降低材料的热导率。所以，在高热导率陶瓷的生产中，为了保证材料有尽可能高的热导率，应该使材料高纯和足够致密，同时晶粒应发育良好，并应把各种类型的结构缺陷降到最低限度。

高热导率材料对杂质很敏感，任何杂质都会使热导率显著降低。例如，由于 AlN 晶格中存在氧杂质，至今测得的 AlN 单晶在 300 K 下热导率的最高值只有 2 W/（cm·K），相当于理论估计值 3.2 W/（cm·K）的 62.5%。热压致密的 AlN 陶瓷在 300 K 下的热导率为 0.74 W/（cm·K），约为理论估计值的 23%。另外，由于无定形固体（包括玻璃体）结构的无序性很强，对热波会有较强的干扰和散射，因而这类固体与相应晶体比较，其热导率较低。例如，石英玻璃的热导率比石英晶体低一个数量级。由此可知，在高热导率陶瓷的生产中，为了使材料有较高的热导率，应尽量避免玻璃形成剂（例如 SiO_2、B_2O_3 等）的存在或引入。

（2）BeO 瓷

氧化铍具有纤锌矿型结构。按离子堆积考查 BeO 结构，可看作氧离子六方晶格与 Be 离子六方晶格的穿插，如图 3.2-19 所示，粗实线部分表示 BeO 的平行六面体晶胞。

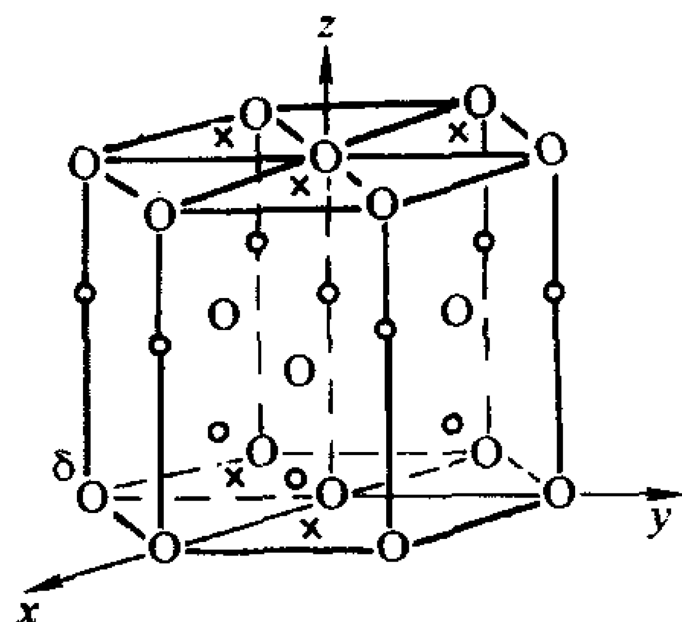


图 3.2-19 BeO 的晶体结构

○—氧原子；○—Be 离子

BeO 具有较强的共价键性，但其平均原子量很低，只有 12。这就决定了 BeO 具有极高的热导率，见表 3.2-16 数据。BeO 瓷的热导率是所有陶瓷材料中最高的，比导热性能较好的 Al_2O_3 瓷的热导率高一个数量级。纯度 99%以上、密度达理论密度 99%的 BeO 瓷，室温下的热导率达到 3.1 W/（cm·K），这是 BeO 瓷非常可贵的性质。BeO 为高耐火氧化物，熔点2 570℃，又由于其共价键性较强，纯 BeO 瓷的烧结温度高达 1 900℃以上。为了降低 BeO 瓷的烧成温度，适应批量生产的需要，常采用 Al_2O_3 和 MgO（以 $MgCO_3$ 引入）等作为加入物，生产一些 BeO 含量 95%左右的陶瓷。

在 BeO-MgO-Al_2O_3 系统中，以 BeO 为主晶相的三元低共熔温度为 1 640℃，含 BeO 27%、MgO44%、$Al_2O_3$29%。当引人的 MgO 和 Al_2O_3 的比值 MgO/Al_2O_3 = 44/29 ≈ 1.5 时，促进 BeO 瓷烧结的效果较好，所以生产 BeO 含量在 95%左右的 BeO 瓷时，一般都采用下列配方：

配料	煅烧 BeO	MgO(以 $MgCO_3$ 引入)	Al_2O_3	MgO/Al_2O_3
含量(质量分数)/%	95	3	2	1.5

BeO 的预烧温度通常为 1 200～1 300℃，保温 1 h。预烧温度降低到 800～900℃时，烧后原料的粒度小，活性大，有利于烧结。但收缩率大，瓷体易于变形。当预烧温度高于 1 400℃时，原料的粒度大，活性低，瓷件烧结温度提高。随着 MgO 和 Al_2O_3 加入物总量的提高（BeO 的含量相应降低)，在降低烧结温度的同时，陶瓷材料的热导率也相应降低。表 3.2-16 列举了 BeO 陶瓷的性能。

表 3.2-16 BeO 陶瓷的性能

主要性能	中国		日本		美国	
	95	99	K-99	K-99.5	BD-98.0	BD-99.5
BeO 含量/%	95	99	99	99.5	98.0	99.5
相对密度	—	2.9	2.9	2.9	2.85	2.85
抗折强度/MPa	12～18	>14	19	19	19	21
热导率/W·（m·K）$^{-1}$						
室温	—	—	243	255	205	251
100℃	126～142	167	184	193	—	188
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$						
室温～150℃	—	—	4.6	4.4	—	—
室温～200℃	—	5	—	—	—	5.7
150～400℃	—	7.5（室温～400℃）	8.1	7.8	—	—

续表 3.2-16

主要性能	中国	日本	美国			
	95	99	K-99	K-99.5	BD-98.0	BD-99.5
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$						
200～500℃	约 7.5（室温～500℃）	—	—	—	—	9.0
400～800℃	—	—	10.3	10.5	—	—
体积电阻率/Ω·cm						
室温	—	—	$>10^{13}$	$>10^{13}$	10^{13}	10^{13}
100℃	$10^{11}～10^{12}$	—	$>10^{13}$	$>10^{13}$	—	—
300℃	—	—	10^{13}	10^{13}	10^{13}	10^{13}
介电强度/MV·m^{-1}	15～23	—	14	14	14	14
相对介电常数（室温）						
1 MHz	5.6～7	—	6.8	7.1	6.5	6.7
1 GHz	—	5.7（300 MHz）	6.5	6.5	—	—
介质损耗（室温）（1 MHz）						
$\tan\delta/10^{-4}$	2～4	3.5～6	5	2	1	3

BeO 粉末毒性强，对人体的危害较大，操作中应加强防护。

在 BeO 瓷的应用中应注意到 BeO 瓷在室温附近的热导率很高，但是随着温度的升高，热导率会显著下降，至 1 000℃以下，BeO 瓷的热导率将下降到其室温热导率的 1/10 左右。因此，BeO 陶瓷适合于作室温附近的电子装置的陶瓷散热部件，尤其适用于高密度集成电路。

（3）BN 瓷

BN 与单质晶体碳在结构类型与结构特征上都极其相似，表 3.2-17 列举了各种 BN 晶型的晶格常数和理论密度，为了对比也一并列举了相应碳素晶体的有关数据。

表 3.2-17　各种 BN 及炭素晶体的结构

结构参数 / 结构特征	BN			碳素晶体		
	结构类型	晶格参数	理论密度/g·cm^{-3}	结构类型	晶格参数	理论密度/g·cm^{-3}
六方层状结构	六方 BN	$a=2.504$ $c=6.661$	2.270	石墨型	$a=2.461$ $c=2.708$	2.266
三方层状结构	三方 BN	$a=2.504$ $c=10.01$	—	三方石墨或 β-石墨	$a=2.461$ $c=10.062$	—
立方共价晶体	闪锌矿	$a=3.615\,5$	3.489	金刚石	$a=3.567$	3.514
六方共价键晶体	纤锌矿	$a=2.55$ $c=4.2$	3.49	六方金刚石	$a=2.52$ $c=4.12$	3.51

立方 BN 是在高温、高压下制备的，是比较典型的共价键晶体。其键强高，硬度大，平均原子量低（只有 12.11），是热的良导体，热导率测定数据尚未见报道，理论估计值应达 13 W/（cm·K）。立方 BN 多晶陶瓷材料的热导率为 2 W/（cm·K）。但是，立方 BN 价格昂贵，目前不宜用于生产通常使用的高热导陶瓷材料。

六方 BN 和三方 BN 都具有层状结构，如图 3.2-20 所示，沿层片方向 B—N 呈共价键结合，而层片之间则由范氏键所联系。六方 BN 沿层片方向（即垂直于 c 轴方向）的热导率在室温附近约为 2 W/（cm·K）。高度定向的热解 BN 在 235 K 下的最大热导率为 2.5 W/（cm·K）。对于六方 BN 陶瓷材料的热导率，到目前为止，报道的最高数据为 0.67 W/（cm·K）。

尽管六方 BN 陶瓷的热导率比 BeO 陶瓷的热导率低，但是由于 BN 无毒，陶瓷材料具有良好的机加工性能，高频介电性能良好，在较高的温度下仍相当稳定，热导率随着温度的升高降低得相当缓慢，至 500℃以上，BN 陶瓷的热导率可超过 BeO 陶瓷而跃居电绝缘陶瓷的首位，所以 BN 陶瓷仍然是一种大力发展的高热导率陶瓷，作为高温散热装置瓷件具有明显的优点。

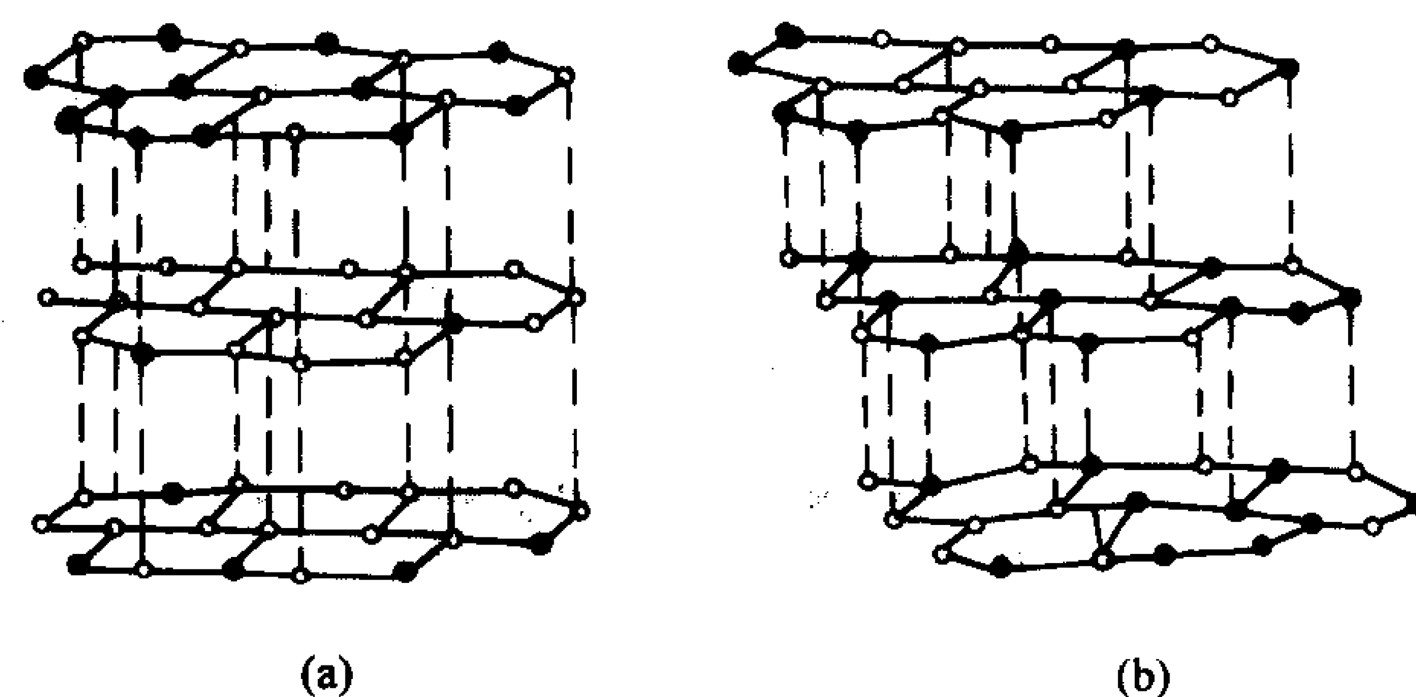


图 3.2-20　六方 BN（a）和三方 BN（b）的结构

为了适应不同的使用要求，BN 陶瓷可做成不同类型。表 3.2-18 列举了几种 BN 陶瓷材料的性能指标。从表 3.2-18 所列数据可看出，以钙的硼酸盐作结合剂的 BN 陶瓷（Ⅰ型），具有较高的热导率，吸潮性也较弱。采用 SiO_2 作结合剂的 BN 陶瓷（Ⅲ型），抗氧化性能强，但热导率显著降低。以 B_2O_3 作结合剂的 BN 陶瓷（Ⅱ型），虽然强度较高，但吸潮性很强。BN 陶瓷吸潮后不仅介电性能显著下降，而且当加热至 300℃

以上时，往往因水分迅速排出，导致材料碎裂。

表 3.2-18 几种 BN 制品的性能指标

制品类型	Ⅰ型	Ⅱ型	Ⅲ型
BN 含量/%	95	92	75
主要结合剂	$CaO·B_2O_3$	B_2O_3	SiO_2
容重/$g·cm^{-3}$	>1.7	>1.9	>1.8
抗压强度/MPa	33~57	138~170	107~412
抗弯强度/MPa	24~42	40~82	18~69
吸潮增重/%	0.01~0.8	0.8~0.32	0.005~2.0
热导率/W·$(cm·K)^{-1}$	0.57	0.17	0.08
线胀系数(室温~1 000℃)/10^{-6} K^{-1}	0.2~2.9	4.0~7.0	3.7~8.0
氧化速度/mg·$(cm^3·h)^{-1}$			
712℃	-0.08	-1.03	0
1 000℃	-0.51	-1.41	0
体积电阻率/Ω·cm	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$
介电常数 (1 MHz)	4.01	3.57	4.64
介质损耗 (1 MHz)	8.1×10^{-4}	3×10^{-4}	2.3×10^{-4}

游离 B_2O_3 的存在是 BN 陶瓷吸潮性显著的基本原因，作为电子陶瓷使用的 BN 制品，不宜采用 B_2O_3 作结合剂。

采取冷压烧结的办法难于制备致密的 BN 制品，热压是制备 BN 制品时经常采用的工艺。采用Ⅰ、Ⅱ型 BN 为原料，按一般热压工艺在石墨模具内在 N_2 气或 NH_3 气氛中热压，BN 材料浸泡在甲醇或乙醇等介质中直至材料不再失重，以尽可能把材料中可吸水的 B_2O_3 除掉。经过浸泡提纯的材料在惰性气氛中于 1 800~2 000℃进行第二次煅烧，这时材料中残存的 B_2O_3 进一步挥发掉。用此法制备的氮化硼材料，B_2O_3 含量在0.5%以下，容重 1.9~2.1 g/cm^3。此种材料吸潮性低，在 100%相对湿度下放置 100 h 后的增重只有 0.8%~0.9%，高温强度高，抗弯强度随着温度的升高（一直到2 000℃）持续升高，耐热冲击性能好，无一般热压 BN 所具有的重烧膨胀现象，高温下的高频损耗小。

高热导率 BN 陶瓷可采用 $3CaO·B_2O_3$ 或 $2CaO·B_2O_3$ 作结合剂来制备。日本专利中公布过这样的实例：用沿 c 轴方向的、晶粒尺寸 L_G 为 85 nm 的 BN 粉末添加 15%（质量分数）的 $3CaO·B_2O_3$ 或 $2CaO·B_2O_3$ 作结合剂配料，经球磨混合后，在石墨模具在 2 000℃和 7.8 MPa（80 kgf/cm^2）的压力下热压 30 min，制得的 BN 陶瓷具有很高的热导率，而且材料的电绝缘性能良好，吸潮性也很低。这种陶瓷主要性能指标见表 3.2-19。为了对比，表 3.2-19 中也列举了含 10%（质量分数）B_2O_3 结合剂的热压 BN 陶瓷的有关数据。

表 3.2-19 钙的硼酸盐结合的高热导率 BN 陶瓷材料的基本性能指标

材料类型	加入的结合剂	热导率/W·$(cm·K)^{-1}$	吸潮性/%	电阻率/Ω·cm
高热导率材料	$3CaO·B_2O_3$15%(质量分数)	0.69	0.045	$>10^{14}$
	$2CaO·B_2O_3$15%(质量分数)	0.57	0.045	$>10^{14}$
对比材料	$B_2O_3$10%(质量分数)	0.15	0.249	3.6×10^{13}

注：1. 热导率是70℃下的测定值。
2. 吸潮性是用直径 18 mm、高 10 mm 的试片在 81.56%的相对湿度下放置 168 h 后测定。
3. 电阻率是用测定吸潮性的试片经 100℃干燥后，在 40%的相对湿度下的测定结果。

从表 3.2-19 所列数据可以看出，以 $3CaO·B_2O_3$ 作结合剂的热压 BN 的热导率高达 0.69 W/(cm·K)，而一般 BN 陶瓷（包括纯度较高的热压 BN 陶瓷）的热导率通常只有 0.17 W/(cm·K) 左右。

BN 陶瓷以介电常数低、高频损耗小、耐电强度高、良好的热传导性能和机械加工性能，在电子技术领域中显示了良好的应用前景。特别适于用作较高温度下电子器件的散热陶瓷组件、半导体封装基板及各种高温高频绝缘瓷件。

(4) AlN 瓷

AlN 和 BeO 都属于纤锌矿型结构，如图 3.2-19 所示（BeO 晶体结构）。Al—N 间的共价键性很强，平均原子量（20.49）较低。斯来克（G.A.Slack）估计纯净 AlN 单晶的热导率可达 2.2 W/(cm·K)，实际单晶的热导率测定值为 2.0 W/(cm·K)。热压 AlN 多晶陶瓷的热导率最高值为0.74 W/(cm·K)。表 3.2-20 列出了 AlN 试样的热导率测定值。

表 3.2-20 AlN 试样的热导率（300 K 下）

编号	试样尺寸 l	试样尺寸 D	类型	颜色	$d/10^{-1}$ nm	热导率/W·$(cm·K)^{-1}$
1	8.0	1.5	合成单晶	蓝灰	4.980 9	2.0
2	6.3	1.2	合成单晶		4.980 6	2.0
3	11.0	2.7	热压烧结	灰	4.979 3	0.74
4	11.5	5.0	热压烧结	浅灰	4.979 6	0.65
5	21.0	3.5	热压烧结	灰	4.978 0	0.60
6	12.7	3.3	热压烧结	灰白	4.980 1	0.44
7	9.5	2.3	热压烧结	钢灰	4.978 8	0.41
8	11.8	3.0	热压烧结	蓝黑	4.978 9	0.28
9	11.8	3.2	冷压烧结	乳白	4.981 0	0.145

纯度和密度是影响 AlN 陶瓷热导率的主要因素。AlN 共价键性很强，冷压烧结通常不能制得致密的陶瓷材料，其密度只有理论值的 65%左右。表 3.2-20 中试样 9 的热导率很低，主要原因是气孔率高。

AlN 陶瓷的热导率对杂质是非常敏感的。氧是主要杂质，以 $Al_{0.67}O$ 的方式进入 AlN 晶格。由于氧的四面体共价键半径比氮小，而且 AlN 的晶格中每进入三个氧就相应地出现一个 Al 空位，所以随着氧在 AlN 晶格中固溶，AlN 的晶格常数将降低。任何杂质的固溶都会显著降低高热导率材料的导热性能。如果固溶时出现晶格空位，则降低热导率的作用将更强。因为晶格原子被其他原子取代或出现空结点，将增强对声子的散射作用。AlN 晶格中氧杂质显著降低材料热导率的原因也在于此。

杂质存在的部位不同，其对热导率的影响也不同。AlN 中氧杂质只是固溶到晶格中时，对材料热导率的影响才更严重。如果氧杂质在可能存在的结合相中，其影响将降低。X 射线分析表明，表 3.2-20 中的试样 7 就有第二相，估计相当一部分氧杂质存在于第二相内。

3 高频电容器瓷

高频电容器瓷也称高频介质瓷，是用来制造Ⅰ类瓷介电容器的陶瓷电介质。这类陶瓷的介电常数比装置瓷高，高频（1 MHz）下的介质损耗低，介电常数的温度系数值范围宽，且可根据使用要求调节。在温度、湿度、频率和电压等因素影响下，其电性能稳定。这类陶瓷的化学组成主要是碱土金属和稀土金属的钛酸盐和以钛酸盐为基的固溶体。这里主要介绍这类瓷料的性能特点，几种主要瓷料的化学、矿物组成和生产工艺要点。

3.1 高频电容器瓷的性能特点和分类

高频电容器瓷与装置瓷比较，其性能主要有如下特点。

1）介电常数大 高频电容器瓷的介电常数一般要求在 8.5～900 范围内。电容器的电容量是由材料的介电常数、几何形状和尺寸大小所决定的。

2）介质损耗小 对于这类瓷料，要求比装置瓷具有更小的介质损耗，主要是避免电容器在电路中引起传输信号的附加衰减和由于介质损耗发热引起的温升而破坏整机的正常工作。所以用于高频或超高频情况下的陶瓷介质，它们的 $\tan\delta$ 数值一般要小于 6×10^{-4}。用在高频、高电场、高功率的情况下，陶瓷介质的 $\tan\delta$ 应更小，有的要求小于 3×10^{-4}。

3）介电常数温度系数的范围很宽 在振荡回路中使用的电容器，往往通过电容器的电容温度系数来补偿电路中其他元件的温度系数。为了满足不同场合的使用要求，高频电容器瓷介电常数的温度系数范围应很宽，且要求系列化。

高频电容器瓷的介电常数，在规定的温度范围（通常为 20～85℃）内，与温度呈线性关系。表征介电常数的温度特性用介电常数温度系数 α_ε 表示：

$$\alpha_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon}\times\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} \qquad (3.2\text{-}16)$$

式中，$\Delta\varepsilon$ 为温度升高 Δt 时介电常数的变化量。高频介质瓷的线膨胀系数很小，一般陶瓷电容器的电容温度系数近似于其介电常数温度系数。高频陶瓷电容器电容温度系数 α_C 表示为：

$$\alpha_C = \frac{1}{C}\times\frac{\Delta C}{\Delta T} \qquad (3.2\text{-}17)$$

高频介质瓷的介电常数温度系数的大小可通过瓷料的组成调整，即通过调整瓷料中具有不同介电常数温度系数（正或负值）晶相的含量来实现，也就是说该陶瓷可为多相介质。多相瓷料的介电常数和介电常数温度系数可用对数混合定则近似计算：

$$\ln\varepsilon = c_1\ln\varepsilon_1 + c_2\ln\varepsilon_2 + c_3\ln\varepsilon_3 + \cdots + c_n\ln\varepsilon_n$$

$$\alpha_\varepsilon = c_1\alpha_{\varepsilon_1} + c_2\alpha_{\varepsilon_2} + c_3\alpha_{\varepsilon_3}\cdots + c_n\alpha_{\varepsilon_n}$$

式中，ε 为瓷料的介电常数；α_ε 为瓷料的介电常数温度系数；ε_1，ε_2，$\varepsilon_3\cdots\varepsilon_n$ 为各种成分的介电常数；c_1，c_2，$c_3\cdots c_n$ 表示各种成分在瓷料中所占的体积百分比；α_{ε_1}，α_{ε_2}，$\alpha_{\varepsilon_3}\cdots\alpha_{\varepsilon_n}$ 为各种成分的介电常数温度系数。某一成分在瓷料中所占的体积百分比可由式（3.2-18）求出：

$$c_1 = \frac{f_1M_1\rho}{(f_1M_1 + f_2M_2 + \cdots + f_nM_n)\rho_1} \qquad (3.2\text{-}18)$$

式中，ρ 表示混合介质的密度；f_1，$f_2\cdots f_n$ 表示瓷料中各成分所占的质量分数；M_1，$M_2\cdots M_n$ 表示瓷料中各成分的分子量；ρ_1 表示某一成分的密度；c_1 表示某一成分在瓷料中所占的体积比。

式（3.2-18）的计算是近似值，因为材料的性质不仅与材料的组成有关，还与材料的制备工艺（主要是烧成后陶瓷材料的微观结构和相组成）有关。虽然计算是近似值，但对配方的设计和获得系列介电常数温度系数瓷料来说具有很好的指导作用。表 3.2-21 列出几种常用组分的密度、介电常数和介电常数温度系数。

表 3.2-21 某些成分的密度、介电常数和介电常数温度系数

化学组成	密度/$g\cdot cm^{-3}$	介电常数	介电常数温度系数/$10^{-6}K^{-1}$
TiO_2	4.25	80～100	－850～－750
ZrO_2	5.56	16	＋100
$CaTiO_3$	4.10	150	－150
$2MgO\cdot TiO_2$	3.52	14	＋60
$CaZrO_3$	4.35	25	＋76

续表 3.2-21

化学组成	密度/$g\cdot cm^{-3}$	介电常数	介电常数温度系数/$10^{-6}K^{-1}$
$CaSnO_3$	4.80	14～16	＋30
$SrTiO_3$	5.04	250～270	－2 500
$ZrTiO_4$	3.05	39	－110
$La_2Ti_2O_7$	5.60	37	－100
$La_2Zr_2O_7$	5.64	25	－167
$Nd_2Zr_2O_7$	6.34	23.4	＋780
$Sm_2Zr_2O_7$	6.37	20.5	＋336
$BaZrO_3$	5.34	32	－330
$SrZrO_3$	5.10	26.5	＋140

表 3.2-22 汇集了近年来出现的一些高频电容器瓷的介电性能，供选用时参考。高频电容器瓷可以按照介电常数温度系数或瓷料的化学矿物组成进行分类。根据瓷料的介电常数温度系数，传统的高频电容器瓷可以分成两大类，一类是高频热补偿电容器瓷，其陶瓷材料具有较大的负介电常数温度系数。这类陶瓷电容器通常用于振荡回路，以补偿回路电感元件的正温度系数，使回路的谐振频率保持不变或变化很小；另一类是高频热稳定电容器瓷，这类陶瓷的介电常数温度系数的绝对值很小，可以将这种瓷料制成高稳定电容器，用在精密电子仪器和设备中。按照国家标准的规定，高频电容器瓷属于Ⅰ类陶瓷介质，再按温度系数的大小分为相应的组别。传统上也按瓷料的化学矿物组成进行分类，对陶瓷材料的生产和研究工作者较为方便。这样有利于弄清陶瓷材料的化学矿物组成、结构和性能之间的内在联系，为生产制定合理的生产工艺制度，改进陶瓷材料的性能和研制新材料提供必要的基础知识。

表 3.2-22 某些高频电容器瓷料的介电性能

组成	测试频率	ε	$\tan\delta/10^{-4}$	$\alpha_\varepsilon/10^{-6}K^{-1}$
TiO_2	1 MHz	90	3	－750
$CaTiO_3$	1 MHz	150	3	－1 500
$MgTiO_3$	1 MHz	16	2	＋100
$CaZrO_3$	1 MHz	25	8	＋76
$BaZrO_3$	1 MHz	32	7	－330
TiO_2-La_2O_3	1 MHz	45	1	－60～＋30
TiO_2-Nd_2O_3	1 MHz	37	1	－10～＋120
TiO_2-Sm_2O_3	1 MHz	15～58	5.6	－410～＋250
TiO_2-$MgTi_2O_5$	1 MHz	22～36	6.3～4.0	－240～＋120
TiO_2-MgO-La_2O_3	1 MHz	30～45	2.5～1.0	0～±50
TiO_2-MgO-Nd_2O_3	1 MHz	24～38	1.7～1.0	1～±40

3.2 金红石瓷

金红石瓷又称二氧化钛瓷，其主晶相为金红石结构的二氧化钛陶瓷。这种瓷料的介电常数较高（约为 80～90），介电常数温度系数有较大的负值［约为（－850～－750）×10^{-6}/℃］，介质损耗很小，常用它来作为高频温度补偿电容器陶瓷材料。

（1）二氧化钛的还原性能

钛元素在元素周期表中处于第四周期第四副族的位置，

原子序数为22，其电子分布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$，其中3d电子所处的能级比3p和3s电子还高，和4s电子一样，容易在化学反应中失去。由此，就容易理解钛离子可以是二价、三价和四价。Ti^{4+} 容易获得外来电子变为低价的钛离子。

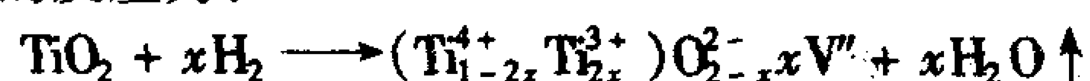
钛原子的电子结构决定 TiO_2 属于易变价氧化物，在有利于它还原的条件下，极易形成低价氧化物。因此，TiO_2 在还原气氛下很容易失去部分氧，在晶格中产生氧离子空位，例如在CO气氛下，其反应过程表示为：



$$TiO_2 + xCO \longrightarrow (Ti^{4+}_{1-2x}Ti^{3+}_{2x})O^{2-}_{2-x}xV'' + xCO_2\uparrow$$

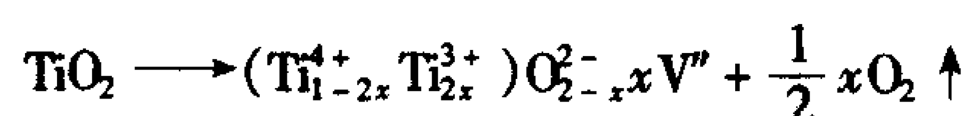
式中，V″表示氧离子空位。每个氧离子在离开晶格时要交出两个电子，同时使相应的 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+}。所以，x 个氧离子离开晶格，使 $2x$ 个 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+}，并出现 x 个氧离子空位。由于 TiO_2 的还原，使材料的介电性能恶化，体积电阻率下降，介质损耗增加，抗电强度降低。从外观色泽上看，该陶瓷材料由原有的米黄色或白色变成灰黑色或其他深颜色。金红石瓷在还原气氛条件下烧成，瓷坯"发黑"或产生"黑心"现象是材料介电性能恶化的外表特征。TiO_2 还原后变成灰黑色的原因是由于形成了 F^- 中心（色心）。引起 TiO_2 部分还原和失氧的原因，有以下几种情况。

1）烧成时由于还原气氛（如CO、H_2 等）引起，在 H_2 气氛下的反应为：



$$TiO_2 + xH_2 \longrightarrow (Ti^{4+}_{1-2x}Ti^{3+}_{2x})O^{2-}_{2-x}xV'' + xH_2O\uparrow$$

2）高温热分解（高温失氧），这个作用在1 400℃以上急剧进行。其反应如下：

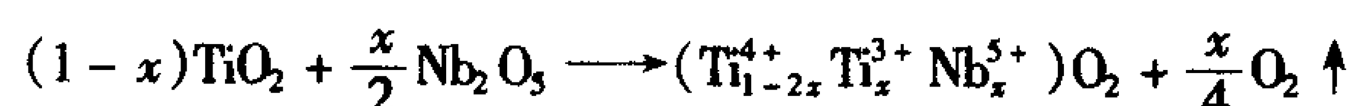


$$TiO_2 \longrightarrow (Ti^{4+}_{1-2x}Ti^{3+}_{2x})O^{2-}_{2-x}xV'' + \frac{1}{2}xO_2\uparrow$$

高价钛离子还原为低价钛离子所俘获的电子结合较弱，容易在电场作用下获得能量成为自由电子反电场方向定向移动，使材料的的载流子浓度和电导增大。同时这种弱束缚电子在电场作用下形成电子松弛极化，使 TiO_2 陶瓷的介电常数提高。这两个过程都会使材料介质损耗增加。因此 TiO_2 的结构中失氧程度对该陶瓷的性能影响是非常大的。如上反应式中的 x 值达到0.005时，TiO_2 陶瓷材料的体积电阻率可降到10 Ω·cm。

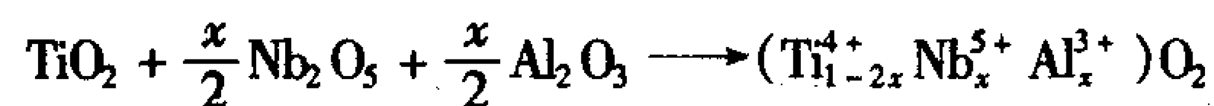
3）杂质作用　TiO_2 原料由于生产厂的工艺流程和条件不同，所含杂质的种类和数量也不完全相同。一般 TiO_2 原料中含有的微量杂质有MgO、CaO、Al_2O_3、Fe_2O_3 和 Sb_2O_3 等。这些杂质离子与 Ti^{4+} 起置换作用进入 TiO_2 晶格中而影响 TiO_2 的介电性能。杂质离子的价数不同，对 TiO_2 的介电性能影响也不同。与 Ti^{4+} 等价的杂质离子有 Zr^{4+} 等。由于 ZrO_2 中锆离子不易变价，比较稳定，因此，ZrO_2 引入到二氧化钛中时，Zr^{4+} 等价置换 Ti^{4+}，置换区阻止电子迁移，因而降低了 TiO_2 材料的电导和损耗。此外，氧化锆引入到氧化钛中还使氧化钛晶格中氧离子的束缚能增加，这样就防止了氧化钛的失氧还原，可改善其介电性能。为了防止 TiO_2 的还原，瓷料中经常加入 ZrO_2 和 MnO_2 等。

当二氧化钛中含有 Nb^{5+}、Ta^{5+}、Sb^{5+}、W^{6+} 等高价杂质离子时，它与 Ti^{4+} 进行不等价置换，进入 TiO_2 晶格，为了保持电中性，必将有相应数量的 Ti^{4+} 转变为 Ti^{3+}。其反应过程可以下式表示：



$$(1-x)TiO_2 + \frac{x}{2}Nb_2O_5 \longrightarrow (Ti^{4+}_{1-2x}Ti^{3+}_{x}Nb^{5+}_{x})O_2 + \frac{x}{4}O_2\uparrow$$

由于 Ti^{3+} 的出现，弱束缚电子的浓度增加，造成材料的电导增加大。虽然电子松弛极化使材料的介电常数增大，但材料的损耗增大，在生产高频电容器瓷时是不允许的。但可利用纯的氧化钛被少量高价杂质离子置换后电导剧增形成n型半导体，将其制成阻挡层陶瓷电容器。如果二氧化钛中同时含有 Nb^{5+}、Sb^{5+}、W^{6+}、Ta^{5+} 和 Mg^{2+}、Al^{3+}、La^{3+} 等高价和低价杂质离子，当它们与 Ti^{4+} 置换进入 TiO_2 晶格中，低价离子和高价离子置换后由于电价平衡，Ti^{4+} 就不会被还原成 Ti^{3+}。可用下列反应来描述这个过程：



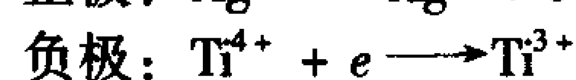
$$TiO_2 + \frac{x}{2}Nb_2O_5 + \frac{x}{2}Al_2O_3 \longrightarrow (Ti^{4+}_{1-2x}Nb^{5+}_{x}Al^{3+}_{x})O_2$$

由于这种电价补偿作用，TiO_2 抗还原的性能增强了，从而改善了瓷料的介电性能。由于二氧化钛原料中 Nb^{5+}、Sb^{5+} 等高价杂质离子不易除净，为了补偿高价离子对二氧化钛的还原作用，需引入一定数量的低价离子。实践证明，TiO_2 中加入0.1%～0.3%（质量分数）的 $MgCO_3$，可使 TiO_2 的抗还原性能明显增加，这种电价补偿作用的方法是有效的。

4）当 TiO_2 陶瓷电容器使用银电极且长期在高温和直流电场下工作时，该陶瓷电容器会发生如下电化学反应而使 Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+}。



正极：$Ag^0 \longrightarrow Ag^+ + e$



负极：$Ti^{4+} + e \longrightarrow Ti^{3+}$

该反应中生成的银离子沿陶瓷的表面逐步向内部扩散，在陶瓷材料中出现电子-阳离子电导，使 TiO_2 陶瓷的体积电阻率下降，介质损耗增加。其他含钛陶瓷电容器的电极为银时，也会发生如上反应，当该电容器在高温和强直流电场下工作时，随着时间延长体积电阻率下降的现象称之为电化学老化。所以，使用银电极的含钛陶瓷电容器不能在强直流电场和高温下长期工作，一般使用温度应低于85℃。

（2）金红石陶瓷的配方选择和加入物的作用

金红石陶瓷的主晶相为金红石结构的 TiO_2 晶体，瓷料的介电常数和介电常数温度系数的大小与瓷料的 TiO_2 含量密切相关。从图3.2-21可以看出，金红石瓷的介电常数随着 TiO_2 含量的减少而减小，介电常数温度系数随着 TiO_2 含量的减少其绝对值减小。

但是只用 TiO_2 来制造金红石陶瓷是很困难的，因为纯 TiO_2 瓷需约1 450℃才能烧结，这样高的烧结温度即使在氧化气氛下，TiO_2 也有热分解失氧的可能，使部分 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+}，导致金红石瓷的介电性能恶化。因此，在金红石瓷料的配方中常引入一些其他加入物以满足成形和烧结的要求和材料介电性能的要求。金红石瓷料配方中各种加入物的作用及其对瓷料介电性能的影响简单介绍如下。

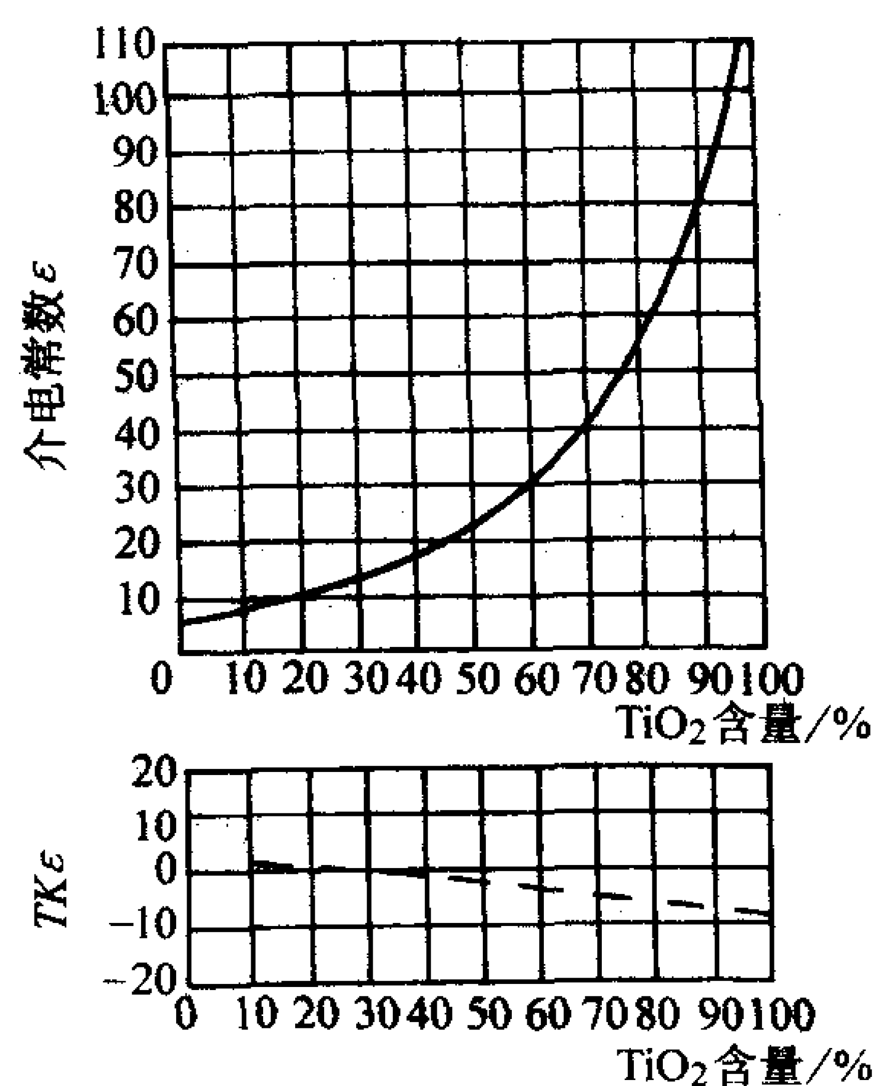


图3.2-21　介电常数ε和介电常数的温度系数TKε与 TiO_2 含量的关系

1）苏州土和膨润土　苏州土和膨润土都是由含水的铝硅酸盐矿物组成，膨润土是一种可塑性高的黏土，苏州土可塑性较差，在金红石瓷料中加入一定量的苏州土和膨润土是为了增加瓷料的可塑性和改善烧结性能。提高瓷料的可塑性对挤制板形、罐形、筒形等高压大功率陶瓷电容器很有意

义。将苏州土和膨润土加入到瓷料中去，实际上引入了 Al_2O_3 和 SiO_2，这些氧化物能和瓷料中的其他加入物在烧成过程中形成低共熔物，在烧成时形成一定数量的液相，可降低金红石陶瓷的烧结温度和扩大烧结范围。

一般金红石陶瓷的配方中膨润土的加入量约为 5%。如加入过多，会使介质损耗随着膨润土的加入量的增加而急剧升高，其原因是由于膨润土的增加使瓷料中玻璃相含量增加，而玻璃相的介质损耗比金红石晶相要大得多。在采用干压成形时，因坯料并不要求有很好的可塑性，则可用含杂质较少的苏州土来代替膨润土，保证瓷料的介质损耗较低。膨润土常含有一些可溶性的钠、镁盐等，为了降低膨润土中杂质的含量，生产上常将膨润土用去离子水淘洗，以去掉这些可溶性的钠、镁盐等杂质。

2）萤石（CaF_2）、ZnO 和 $BaCO_3$　这三种加入物在金红石瓷料中起助熔作用，因为这些化合物在烧成过程中与 Al_2O_3、SiO_2 在较低的温度下形成液相促进烧结。液相出现的温度、液相的性质（即黏度、表面张力和与固相的润湿情况等）和数量决定着瓷料的烧结温度和烧结范围。瓷料组成中加入这些加入物，可以改善瓷料的介电性能，这是因为 Ca^{2+}、Ba^{2+}、Zn^{2+} 在玻璃组成中对 K^+、Na^+ 起压抑作用，使玻璃相中离子电导减小，增加瓷料的绝缘电阻和降低介质损耗。这些加入物在金红石瓷料中的含量一般为 1% ~ 2%，加入量不宜过多，以免使金红石晶相的含量相应降低。

3）ZrO_2 和 WO_3（或钨酸 H_2WO_4）　烧结过程中，金红石晶粒生长比较快，且晶粒各向异速地生长，形成板条状晶粒，晶粒镶嵌不紧密，瓷坯结构松散，造成瓷料的介电性能和力学性能都降低。因此，金红石瓷料中加入 ZrO_2 和 WO_3 在烧结过程中抑制晶粒长大，形成细晶结构，这是很重要的。Zr^{4+} 和 Ti^{4+} 是等价置换，且 ZrO_2 本身晶格很稳定（不易变价），Zr^{4+} 置换 Ti^{4+} 后金红石晶格中氧离子的结合能力增强，使 TiO_2 不易失氧。W^{6+} 置换 Ti^{4+} 是不等价的，会使 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+}。但是，由于 TiO_2 原料中含有 Mg^{2-}、Al^{3+} 等低价杂质离子，高、低价离子同时置换 Ti^{4+} 进入 TiO_2 晶格中，能消除高价离子对 TiO_2 还原和介电性能的不利影响，所以配方中常加入 WO_3 来改善金红石陶瓷的烧结和介电性能。WO_3 的加入量一般为 1% ~ 2%，ZrO_2 的加入量约 5%。ZrO_2 不宜加入过多，否则瓷料不易烧结。表 3.2-23 列出了几种常用的金红石瓷配方组成。

表 3.2-23　几种金红石陶瓷的常用配方

组成 / 瓷料编号	配方（质量分数）/%									备注
	煅烧 TiO_2	未煅烧 TiO_2	膨润土	黏土	碳酸钡	氧化锌	萤石	氧化锆	氧化钨	
1	65	35	5	—	1	1	2	—	2	
2	87	—	7	—	2	—	—	4	—	
3	87	—	2	3	2	—	1	5	—	黏土为叙永土
4	87	—	2	3	2	—	1	5	1	黏土为苏州土

表 3.2-23 中 1 号和 2 号瓷料适用于挤制罐形、管形、板形高压大功率陶瓷电容器瓷件。配方中膨润土含量较其他瓷料高，是为了增加瓷料的可塑性。为了瓷料的稳定性和控制瓷料的收缩，TiO_2 应在 1 200 ~ 1 300℃氧化气氛下煅烧。为了改善瓷料的成形和烧结性能，挤制成形的瓷料配方中加入一部分未煅烧过的 TiO_2，但加入量不宜过多，否则烧结收缩率太大，易造成瓷件开裂且尺寸不易控制。3 号和 4 号瓷料适用于干压成形生产圆片低压电容器瓷件。这时常用杂质含量低的苏州土和四川叙永黏土代替部分膨润土，改善介电性能。

（3）金红石瓷生产的工艺特点

金红石瓷经常被用来生产罐形、筒形、板形等高功率电容器瓷件及小型圆片形微调和管形等低压电容器瓷件。这两类陶瓷电容器使用条件不同，结构形式不同，所以生产工艺也有区别，其工艺特点如下。

1）高功率电容器瓷件的工艺特点　这种陶瓷电容器的主要特点是能承受比较高的工作电压。高压陶瓷电容器的结构具有体积大和极板边缘有突缘的特点。其生产工艺与一般电容器瓷件有所不同。目前生产的高功率罐形、筒形、板形等电容器瓷件，多采用挤制成形方法，泥段经干燥后进行车加工制得需要形状和尺寸的制品。

用注浆成形方法生产罐形、管形等高压高功率电容器瓷件，不需很多设备，泥料损失少，但生产效率较低。

为了获得高质量的致密罐形或板形等高功率电容器瓷件，可采用等静压成形方法。由于液体能均匀地传递压力，故压制出的生坯密度大而且均匀。

金红石瓷件的烧成对制品的介电性能有很大影响，烧成温度过高或过低都将影响瓷料的介电性能。烧结温度制定首先取决于瓷料的配方组成，如果瓷料中易熔加入物多、生 TiO_2 含量多、瓷料中掺和的回收废料多，则瓷料的烧成温度相应就会降低些。另外，一般挤制成形瓷件的烧成温度低些（1 300 ~ 1 320℃），而干压成形或等静压成形的瓷件烧成温度高些（1320 ~ 1 350℃）。为了防止 TiO_2 在烧成过程中发生还原，整个烧成过程中应保持氧化气氛。

有些性能优越的抗还原瓷料，其坯件可在还原或中性气氛中烧成。高功率陶瓷电容器极板边缘的突缘部分需上釉，其目的是提高表面放电电压，保证和提高电容器的工作电压。上釉还可提高陶瓷介质的化学稳定性和机械强度。

通常高功率陶瓷电容器采用烧渗银电极工艺，为了避免银层溶入釉中或釉层被烧银时挥发出来的有机物沾污，必须选择烧银温度与烧釉温度相差 150℃以上。即如果被银后施釉，则烧釉温度应比烧银温度低 150℃，如果烧釉后被银，则烧釉温度比烧银温度高 150℃。

2）瓷介微调电容器动片的生产工艺特点　圆片形微调陶瓷电容器是由动片和定片构成的，动片起电容器介质作用，瓷料一般采用金红石瓷。由于微调电容器的结构特点，要求瓷片厚度和致密程度均匀一致，且尺寸精确。为了使动片和定片之间紧密接触，瓷件烧成以后有一面需进行研磨抛光。一般瓷料配方中加入 ZrO_2、WO_3 等抑制金红石晶粒长大，采用干压成形工艺，以保证瓷件烧成以后致密度高和具有细晶结构。

3.3　钛酸钙瓷和钙钛硅瓷

钛酸钙瓷的主晶相为钛酸钙（$CaTiO_3$），它属于立方晶系，为钙钛矿型结构的典型代表，其晶体结构如图 3.2-22 所示。每个钛酸钙晶胞中含有一个分子单位。Ti^{4+} 处于 6 个 O^{2-} 组成的八面体中心，Ti^{4+} 的配位数为 6，每个 Ca^{2+} 的周围有 12 个 O^{2-} 包围着，所以 Ca^{2+} 的配位数为 12。包围着每个 O^{2-} 的正离子为 4 个 Ca^{2+} 和 2 个 Ti^{4+}，所以 O^{2-} 的配位数为 6。钛酸钙瓷与金红石一样，由于其结构特点，其介电常数为 140 ~ 150，α_ε 为 -（1 500 ~ 1 000）$\times 10^{-6}$/℃，高频下介质损耗小，可以用作高频温度补偿电容器陶瓷材料。这种化合物具有高介电常数的原因与金红石相似，主要是由于钙

钛矿晶格结构中钛氧八面体中钛氧离子的相互作用，产生了很大内电场的缘故。可通过调整瓷料的组成调节瓷料的介电常数温度系数，从而获得一系列介电常数温度系数的温度补偿用电容器陶瓷材料。

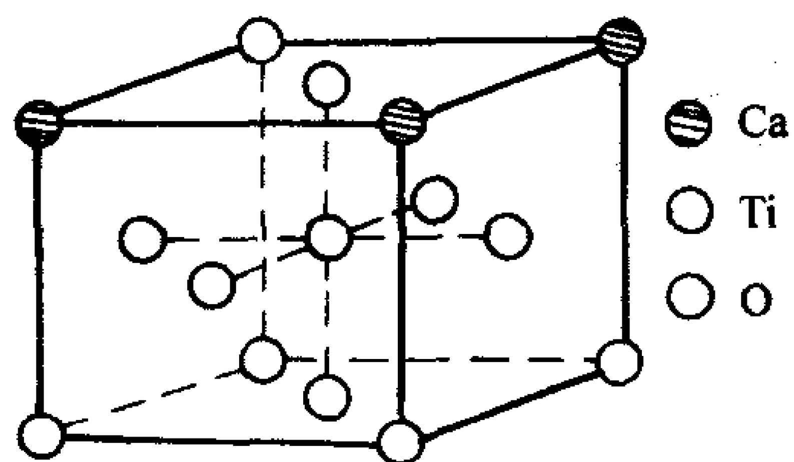


图 3.2-22 $CaTiO_3$ 的晶体结构

纯 $CaTiO_3$ 很难烧结成瓷。图 3.2-23 为 CaO-TiO_2 二元系统相图，可以看出，这个系统有三个化合物：$CaTiO_3$（一致熔融，其温度为 1 915℃），$Ca_4Ti_3O_{10}$（不一致熔融，其温度为 1 755℃），$Ca_3Ti_2O_7$（不一致熔融，其温度为 1 740℃）。为解决 $CaTiO_3$ 瓷的烧成问题，生产上首先要预合成 $CaTiO_3$（预烧）。其目的是为了提高瓷料的稳定性和减少烧成收缩。$CaTiO_3$ 合成料是用 TiO_2 和 $CaCO_3$ 以等摩尔比例（如按质量比计算，TiO_2 44.4%，$CaCO_3$ 55.6%）配料，合成温度为 1 260℃。$CaTiO_3$ 合成与 TiO_2 的晶型有关，在温度 900～1 200℃时，由锐钛矿 TiO_2 形成 $CaTiO_3$ 的速度比金红石快得多。$CaTiO_3$ 合成料中要严格控制游离 CaO 的含量，一般要求游离 CaO 含量小于 1%。

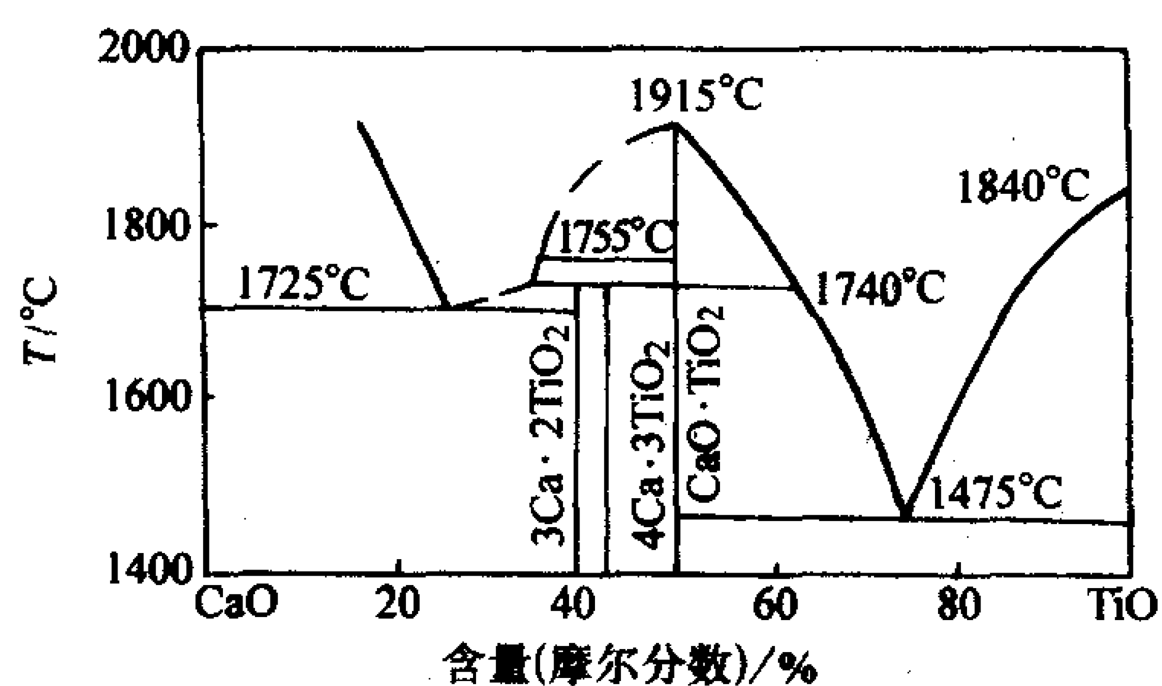


图 3.2-23 CaO-TiO_2 二元系统相图

$CaTiO_3$ 瓷料中加入 1%～2%ZrO_2，一方面是改善烧结性能，可使烧成温度降至（1 360±20）℃；另一方面是为了防止 $CaTiO_3$ 中钛离子还原成低价钛，有利于改善瓷料的介电性能；加入 $Bi_2O_3\cdot2TiO_2$ 和 $La_2O_3\cdot2TiO_2$，可调整介电常数温度系数和改善瓷料的烧结性能。$Bi_2O_3\cdot2TiO_2$ 的介电常数为 104，介电常数温度系数为 -150×10^{-6}/℃，$La_2O_3\cdot2TiO_2$ 的介电常数为 38，介电常数温度系数为 $+30\times10^{-6}$/℃。由 $CaTiO_3$-$Bi_2O_3\cdot2TiO_2$-$La_2O_3\cdot2TiO_2$ 三元系统组成图如图 3.2-24 所示。图中 *ABC* 三角形的组成区内，瓷料可烧结致密，其他组成区域，瓷料难以烧结。适宜的瓷料组分范围：$CaTiO_3$ 92%～99.8%；$Bi_2O_3\cdot2TiO_2$ 0.1%～7.9%；$La_2O_3\cdot2TiO_2$ 0.1%～7.9%（摩尔分数）。该瓷料性能如下：ε 为 145～176，α_ε 为（$-1\ 210$～-870×10^{-6}）/℃；tanδ 为（1.1～2.1）$\times10^{-4}$；烧成温度 1 300～1 380℃；$La_2O_3\cdot TiO_2$ 的预合成温度为 1 250℃；$Bi_2O_3\cdot2TiO_2$ 的预合成温度为 700～800℃。

钛酸钙瓷烧成与金红石瓷一样，要求在氧化气氛下烧成。为了防止瓷片与垫板黏结，用氧化锆垫板或用经高温煅烧过的 ZrO_2 粉作隔黏剂。

一般来说，温度补偿用陶瓷材料有一个共同缺点，即介电常数很小，且很难获得很大的正的温度系数值。一种硅钛

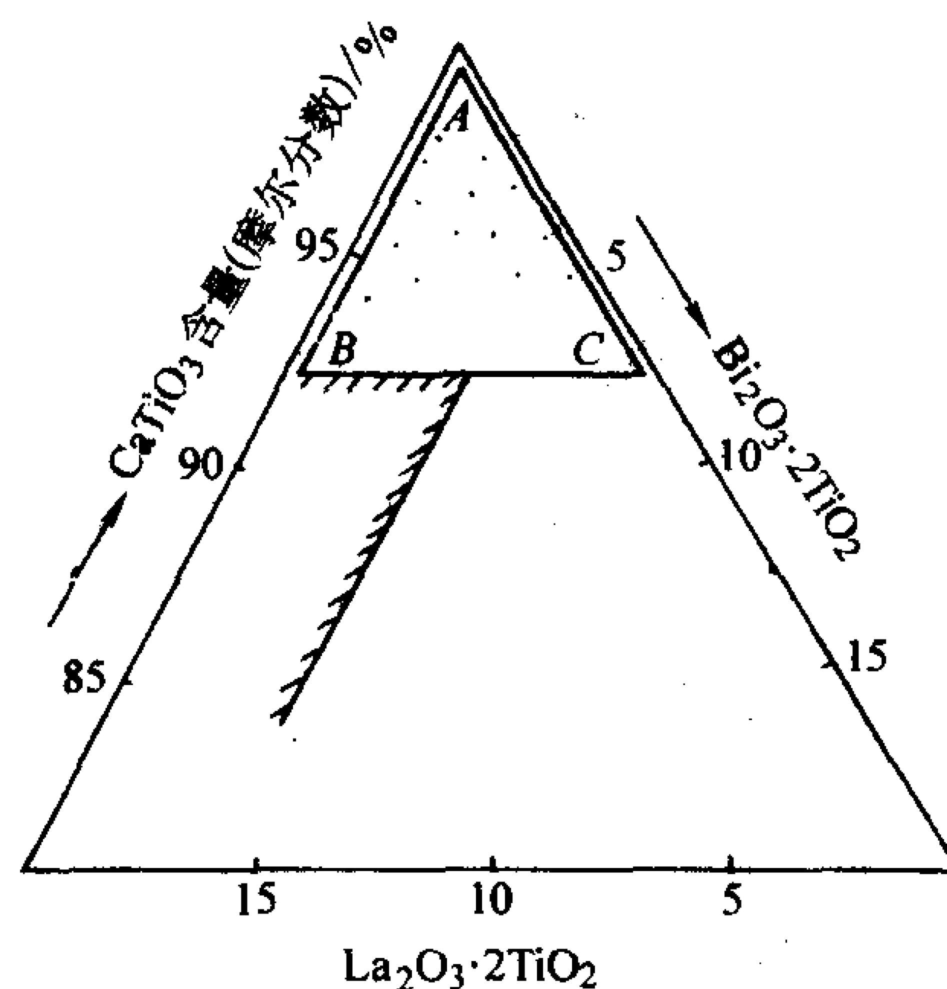


图 3.2-24 $CaTiO_3$-$Bi_2O_3\cdot2TiO_2$-$La_2O_3\cdot2TiO_2$ 系组瓷组成和性能的关系

酸钙（$CaTiSiO_5$）陶瓷例外。该陶瓷具有较高的介电常数和较大的正温度系数。硅钛酸钙的晶体结构属榍石型，为单斜晶系，其主要介电性能如下。

ε（频率 1 MHz）：　30～50；

tanδ（频率 1 MHz）：$<5\times10^{-4}$；

α_ε（频率 1 MHz）：　$+1\ 200\times10^{-6}$/℃。

以这种化合物为基础，引入适当的加入物，就可获得包括零温度系数在内的一系列介电系数高的温度补偿用电容器陶瓷。图 3.2-25 和图 3.2-26 示出了硅钛酸钙、$CaTiO_3$ 和 TiO_2 组成之间与介电性能的关系。

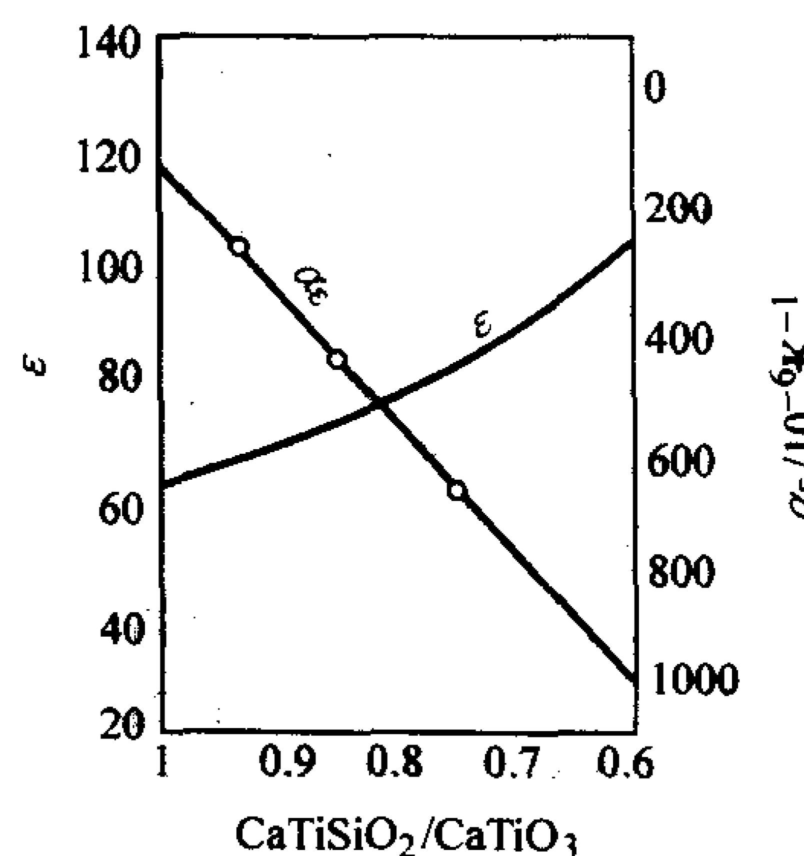


图 3.2-25 $CaTiSiO_5$-$CaTiO_3$ 系瓷料的介电性能与成分的关系曲线

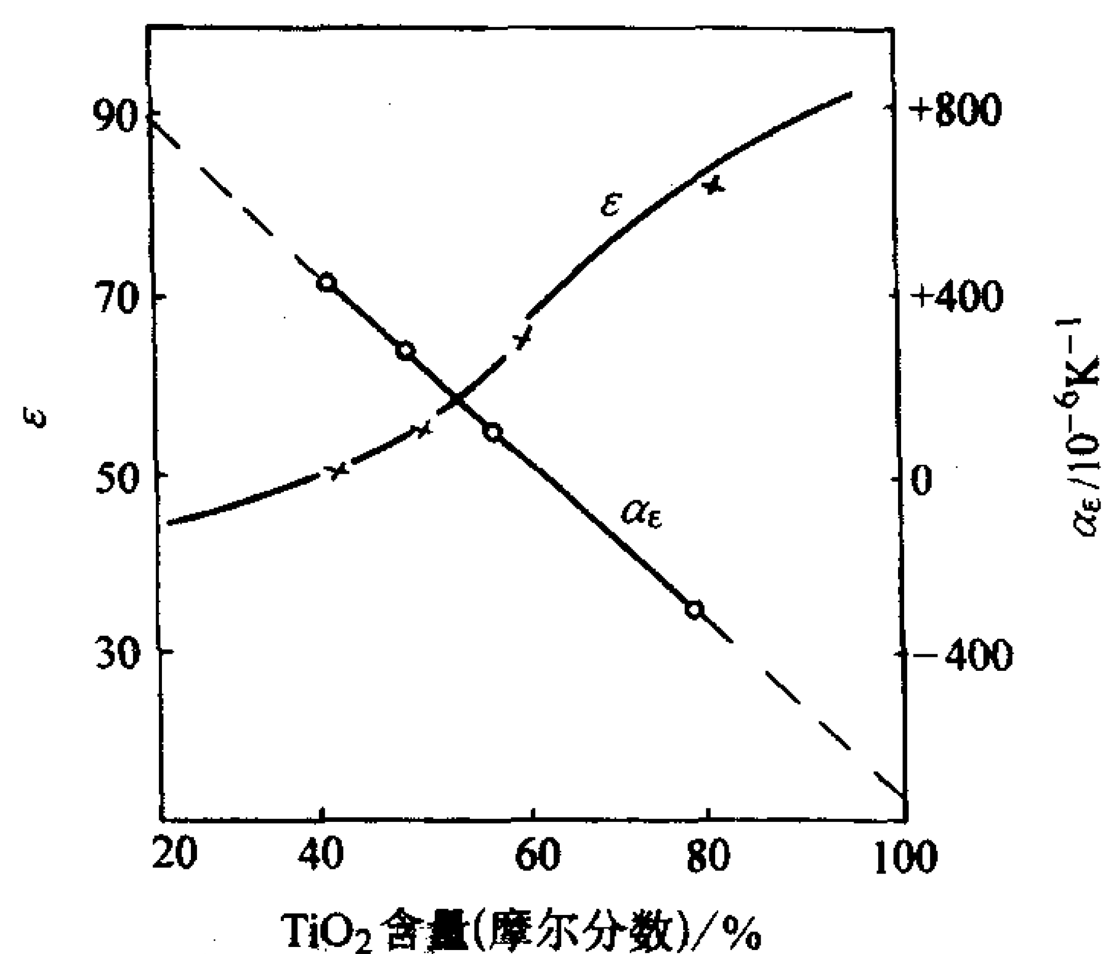


图 3.2-26 $CaTiSiO_5$-TiO_2 系瓷料的介电性能与成分的关系曲线

实践证明，以硅钛酸钙为主晶相的瓷料，烧结范围很窄，这是因为出现液相的温度和全部熔融的温度很接近，相

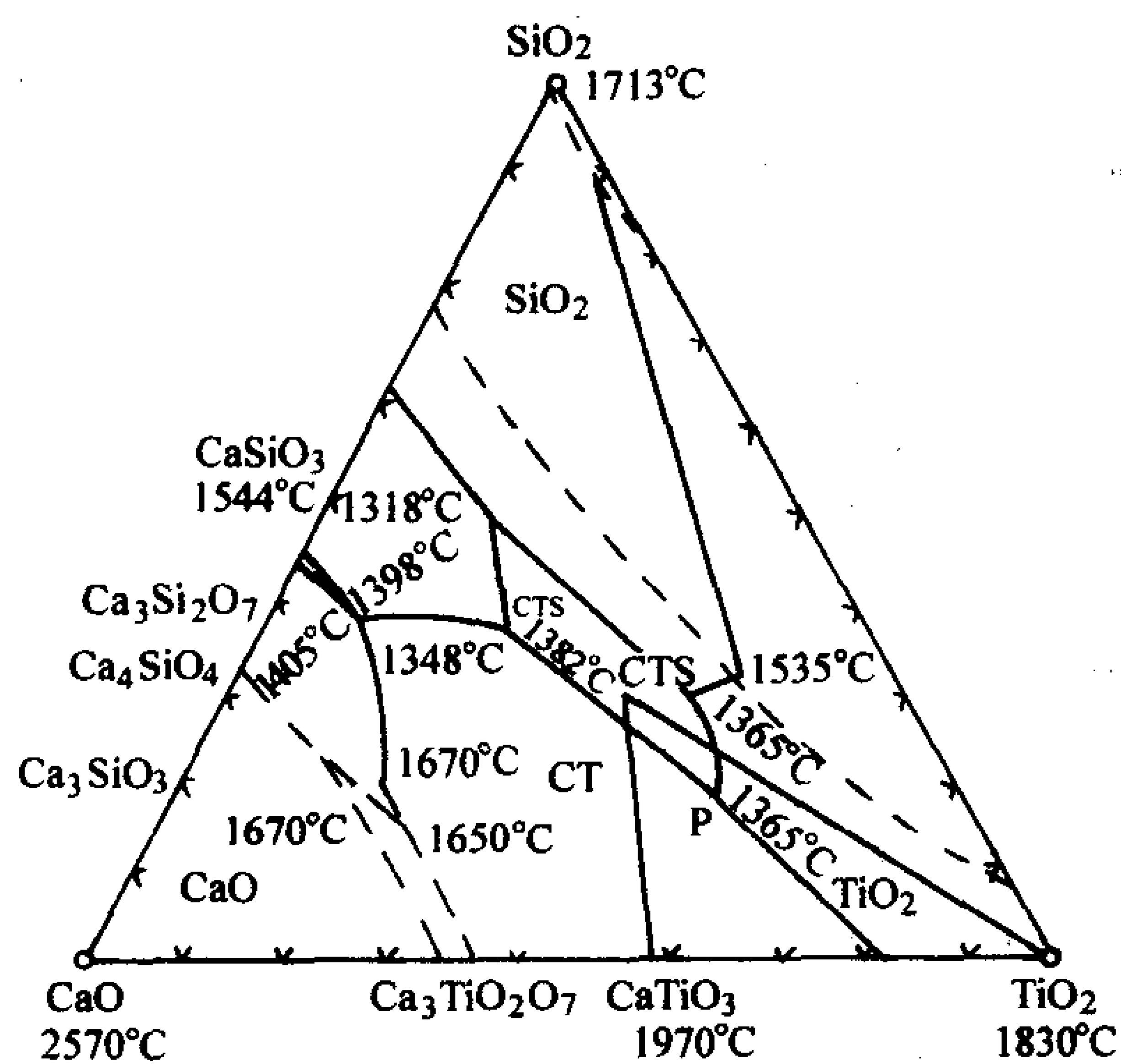


图 3.2-27　$CaO-TiO_2-SiO_2$ 系相图

差约 10℃（见图 3.2-27）；同时，在出现液相的温度（1 365℃）下，液相的数量又很大。因此，该瓷料制造起来比较困难。为了改善瓷料的烧结和介电性能，在钙钛硅瓷料中可加入 La_2O_3、CeO_2、MgO、Bi_2O_3 和 Nb_2O_5 等加入物。表 3.2-24 列出了 $CaO-TiO_2-SiO_2-La_2O_3$，$CaO-TiO_2-SiO_2-CeO_2$ 和 $CaO-TiO_2-SiO_2-Nb_2O_5$ 系瓷料的配方组成和介电性能。

上述瓷料的特点是介电常数高，介电常数温度系数的范围宽，高温高频下的介质损耗小，抗电强度高，瓷料的烧结温度低，与适当的电极材料配合，可以做成独石结构电容器。为了防止 TiO_2 还原，在瓷料组成中加入 0.1%～0.15%（质量分数%）MnO_2。

在 $CaO-TiO_2-SiO_2-La_2O_3$（或 CeO_2）系中加入 MgO 可制得高频介质损耗小 [60 MHz tanδ 为（1.0～2.5）$\times 10^{-4}$]、耐热性好的瓷料。若加入少量 Nb_2O_5、Bi_2O_3 能增加瓷料的抗电强度。钙钛硅瓷所用的原料：CaO 用纯度 98% 以上的 $CaCO_3$，SiO_2 用胶态 SiO_2 为好。硅钛酸钙预合成温度 1 050℃。制品烧成是在氧化气氛的电窑中进行。

表 3.2-24　$CaO-TiO_2-SiO_2$ 系瓷料组成和介电性能

瓷料组成（摩尔分数）/%	ε（10 MHz, 25℃）	$\tan\delta/10^{-4}$		α_ε（+30～+100℃）$/10^{-6}K^{-1}$	抗电强度 $kV \cdot mm^{-1}$	ρ_v（353℃）$/\Omega \cdot cm$	烧结温度 /℃
		10 MHz，25℃	10 MHz，35℃				
CaO 3～22 TiO_2 10～93 SiO_2 3～22 La_2O_3 0.2～16	90～110	0.8～0.2	0.9～2.5	-500～+500	45～55	10^{11}～10^{12}	1 100～1 200
CaO 4～29 TiO_2 34～92 SiO_2 2.9～3.8 CeO_2 0.2～8	80～100	0.8～1.4	0.9～1.8	-500～+500	50	10^{11}～10^{12}	1 100～1 200
CaO 31～44.5 TiO_2 20～43 SiO_2 10～32 Nb_2O_5 1～18	1 MHz，26℃ 80～110	1 MHz <6	10 MHz <6	（25～85℃） -450～+550	（tanδ，$\times 10^{-4}$，250℃，10 MHz） <7		1 180～1 300

3.4　钛酸镁瓷和镁镧钛瓷

1）钛酸镁瓷　钛酸镁瓷是以正钛酸镁（$2MgO \cdot TiO_2$）为主晶相的陶瓷材料。正钛酸镁又称二镁钛。属于 $MgO-TiO_2$ 二元系统化合物之一，该系统相图如图 3.2-28 所示。

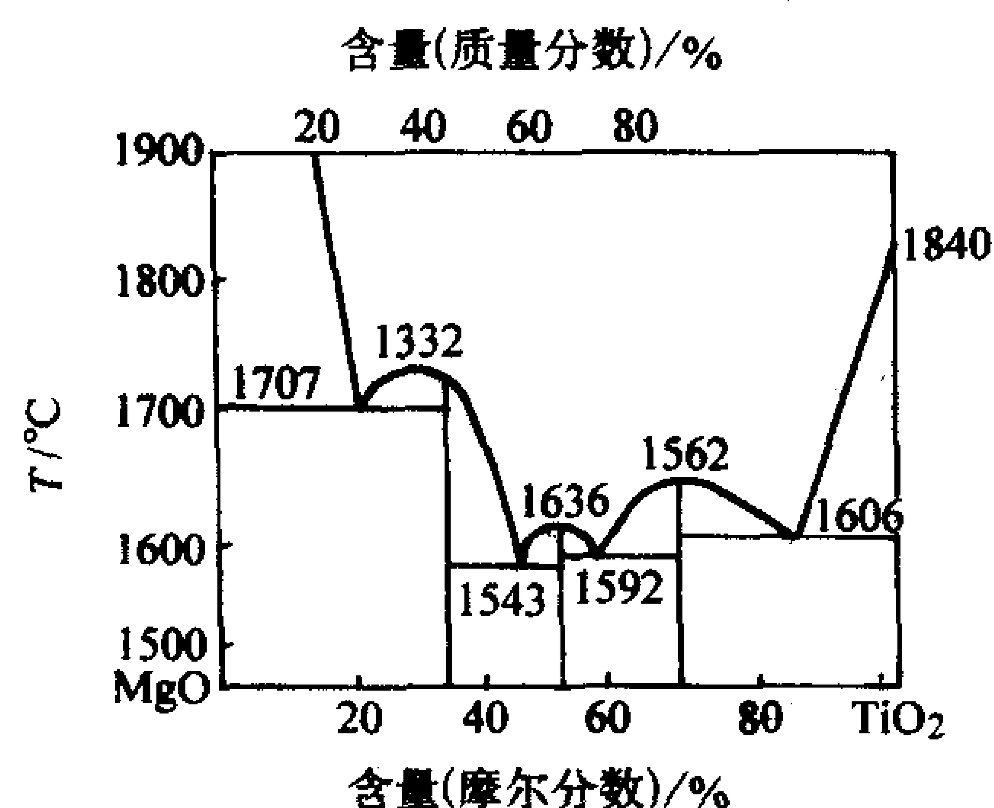


图 3.2-28　TiO_2-MgO 二元系统相图

从图中看出，该系统有三种化合物：正钛酸镁 $2MgO \cdot TiO_2$；二钛酸镁 $MgO \cdot 2TiO_2$；偏钛酸镁 $MgO \cdot TiO_2$。

表 3.2-25 列出了 TiO_2-MgO 系统中三个化合物的晶体结构和介电性能。从表中可看出，二钛酸镁的介质损耗较大，不宜作为高频电容器瓷的主晶相。偏钛酸镁介电性能优良，但烧成范围很窄，晶体容易长大成粗晶，致使材料的气孔率增加，机电性能降低。正钛酸镁较为适宜作为高频电容器瓷的主晶相。

表 3.2-25　TiO_2-MgO 系统晶体的结构和介电性能

晶体名称	晶体结构	ε（20℃，1 MHz）	tanδ（20℃，1 MHz）$/10^{-4}$	α_ε（20～80℃）$/10^{-6}K^{-1}$
正钛酸镁	尖晶石型	14	<3	+60
二钛酸镁		16	8～10	+60
偏钛酸镁	钛铁矿型	14	<3	+70

正钛酸镁和偏钛酸镁都有不大的正介电常数温度系数，可以将其与具有负介电常数温度系数的晶相适当配比，获得一系列不同介电常数温度系数的瓷料。图 3.2-29～图 3.2-32 为 $TiO_2-MgO-CaO$ 系和 $TiO_2-MgO-SrO$ 系介电常数及其温度系数与组成的关系。

生产钛酸镁瓷所用的原料为工业纯 TiO_2。MgO 通常采用较纯的天然菱镁矿，由于菱镁矿加热灼减很大，所以必须预先进行煅烧。菱镁矿在 540℃时分解，生成的 MgO 晶粒很小，化学活性大，易吸收空气中的水分或在湿磨时遇水发生水化反应生成 $Mg(OH)_2$，体积增加一倍左右，易造成坯体开裂，给挤制成形带来很大困难。生产上通常将 $MgCO_3$ 与

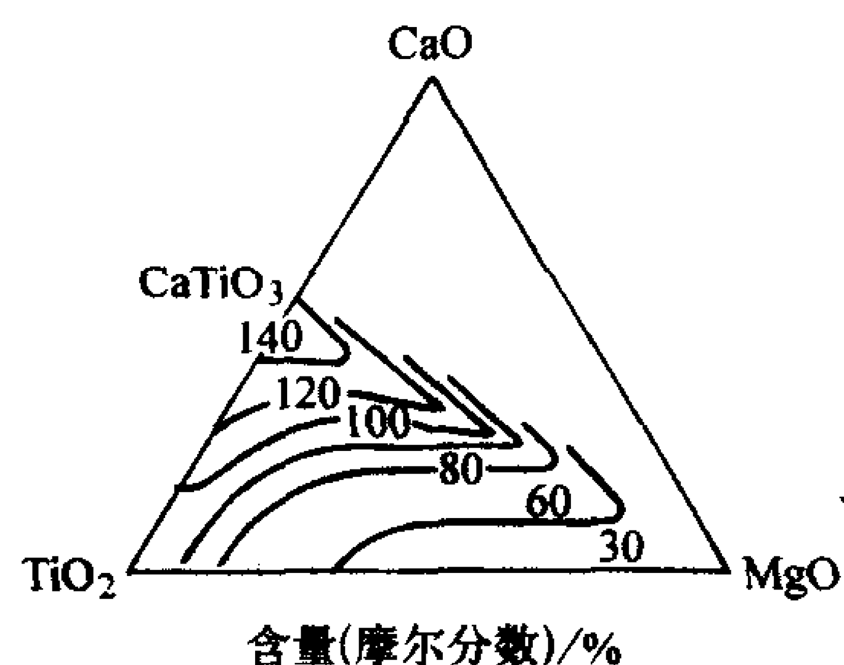


图 3.2-29 TiO_2-MgO-CaO 系 ε 与组成关系图

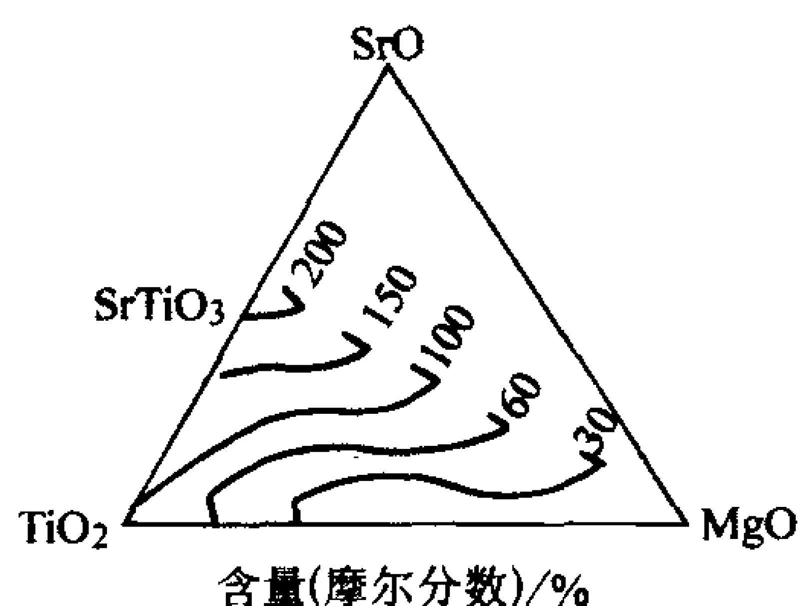


图 3.2-30 TiO_2-MgO-SrO 系 ε 与组成的关系图

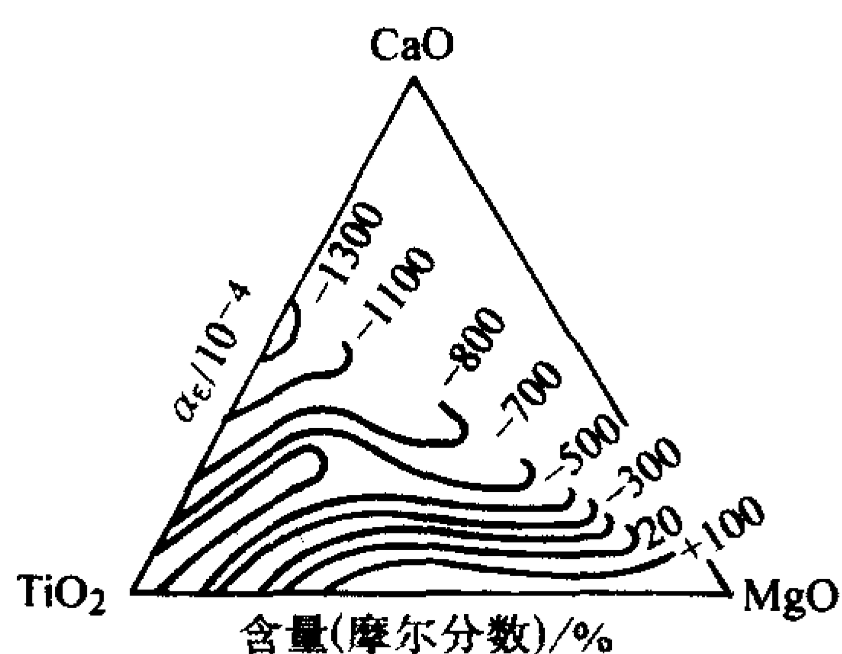


图 3.2-31 TiO_2-MgO-CaO 系 α_ε 与组成的关系

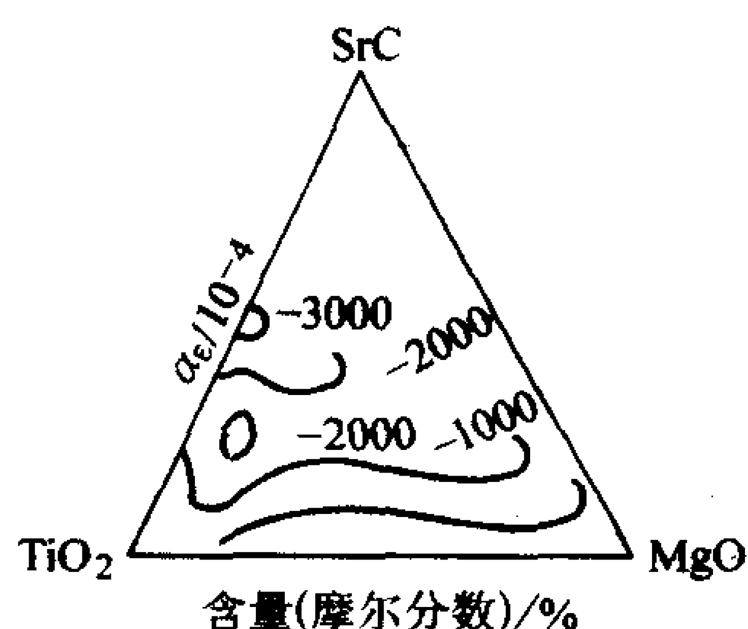


图 3.2-32 TiO_2-MgO-SrO 系 α_ε 与组成的关系

TiO_2 配料预先合成正钛酸镁。钛酸镁瓷除主晶相 $2MgO\cdot TiO_2$ 以外，根据成形和烧成的要求，还需加入 5% 苏州土、1%～2% 萤石。钛酸镁瓷烧成温度为 1 430℃。为防止 TiO_2 高温失氧，瓷料中加入 0.2%～0.4% $MnCO_3$。在正钛酸镁组成中引入一定量的 $CaTiO_3$，可获得不同介电常数温度系数的瓷料。表 3.2-26 列出了 MgO-TiO_2-CaO 系瓷料的配方组成。

表 3.2-26 MgO-TiO_2-CaO 系瓷料的配方组成

组别	$\alpha_\varepsilon/10^{-6}K^{-1}$	瓷料配方（质量分数）/%			烧成温度/℃
		$2MgO\cdot TiO_2$	$CaTiO_3$	ZnO	
B	+（33±30）	93.5	6.5	0.2	1 370
C	0±30	91.7	8.3	0.2	1 360
N	-（47±30）	89.6	10.4	0.2	1 360

钛酸镁瓷的缺点是烧成温度范围比较窄，温度稍高就会导致 $2MgO\cdot TiO_2$ 晶粒迅速长大成粗晶，坯体气孔率增加，从而降低其机电性能。制品烧成时采用氧化镁垫板，其组成为煅烧过的氧化镁粉 80% 和 $CaTiO_3$ 合成料 20%（质量分数）。

2）镁镧钛瓷　镁镧钛瓷主要是由偏钛酸镁（$MgTiO_3$）和二钛镧（$La_2O_3\cdot 2TiO_2$）晶相所组成。镁镧钛瓷的特点是介电常数比钛酸镁瓷要高，在高温（150℃）下，仍具有良好的介电性能，可用来制造高温使用的高频陶瓷电容器。

从 TiO_2-La_2O_3 系相图（图 3.2-33）中看出，这一系统中有三种化合物：$La_2O_3\cdot TiO_2$ [一致熔融温度为（1 700±10）℃]，$La_2O_3\cdot 2TiO_2$ [一致熔融温度为（1 790±10）℃] 和 $2La_2O_3\cdot 9TiO_2$ [不一致熔融温度为（1 455±5）℃]。这三种化合物的介电特性示于图 3.2-34 和图 3.2-35。从图中看出，$La_2O_3\cdot TiO_2$ 和 $La_2O_3\cdot 2TiO_2$ 的 ε 和 tanδ 很接近，而且二者均有很小的正介电常数温度系数。而 $2La_2O_3\cdot 9TiO_2$ 的 ε 和 tanδ 是三种化合物中最小的一个，且在 25～500℃的范围内几乎不变。

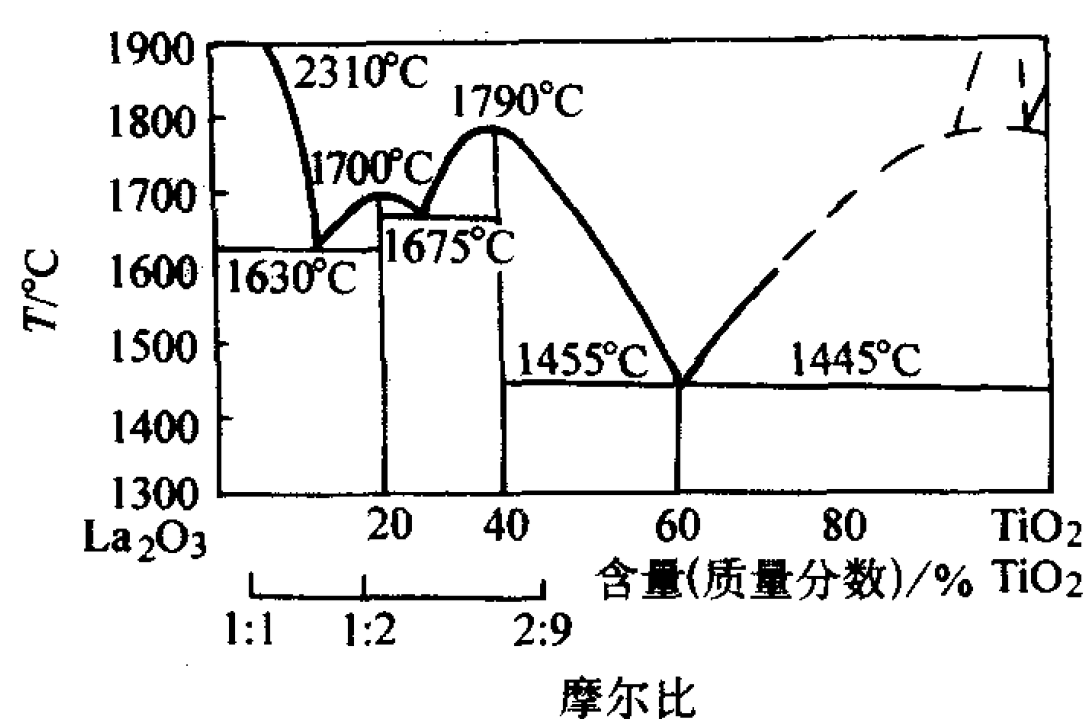


图 3.2-33 TiO_2-La_2O_3 二元系统图

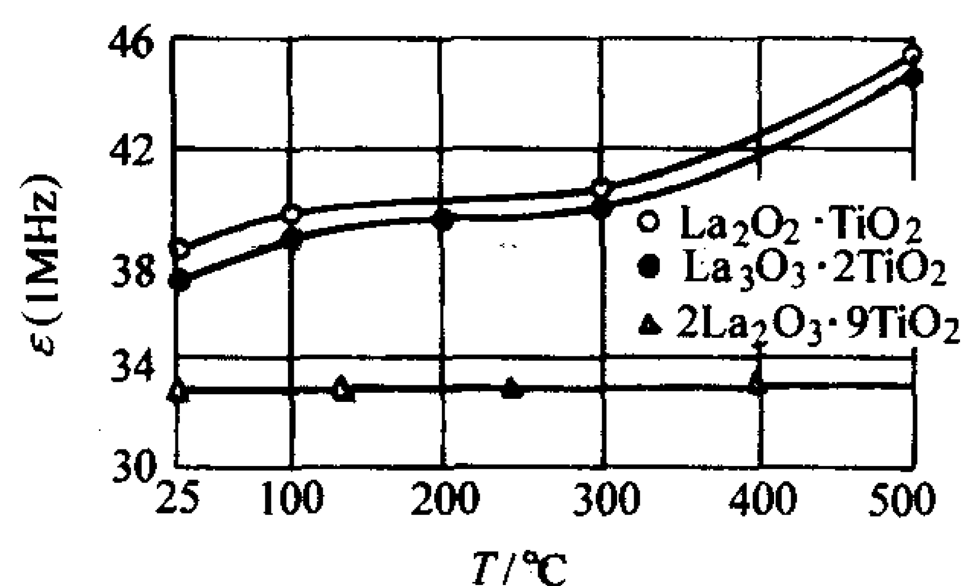


图 3.2-34 TiO_2-La_2O_3 系中三个化合物的介电常数与温度的关系曲线

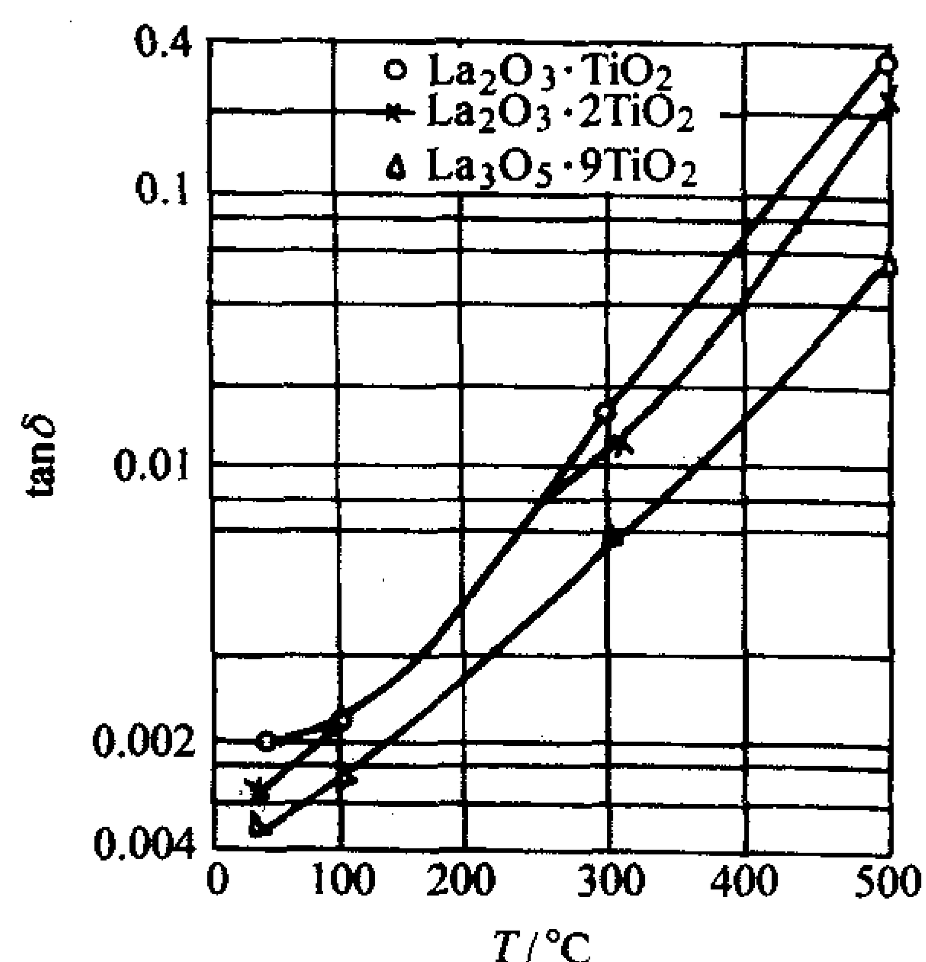


图 3.2-35 TiO_2-La_2O_3 系中三个化合物的介质损耗与温度的关系曲线

镁镧钛瓷属于 MgO-La_2O_3-TiO_2 系，通过调整瓷料组成中各组分的比例，可以获得一系列不同介电常数和温度系数的瓷料。从图 3.2-36 可见，该系统介电常数调整范围为 20～80。从图 3.2-37 可见，系统内存在一个很大的低损耗区，

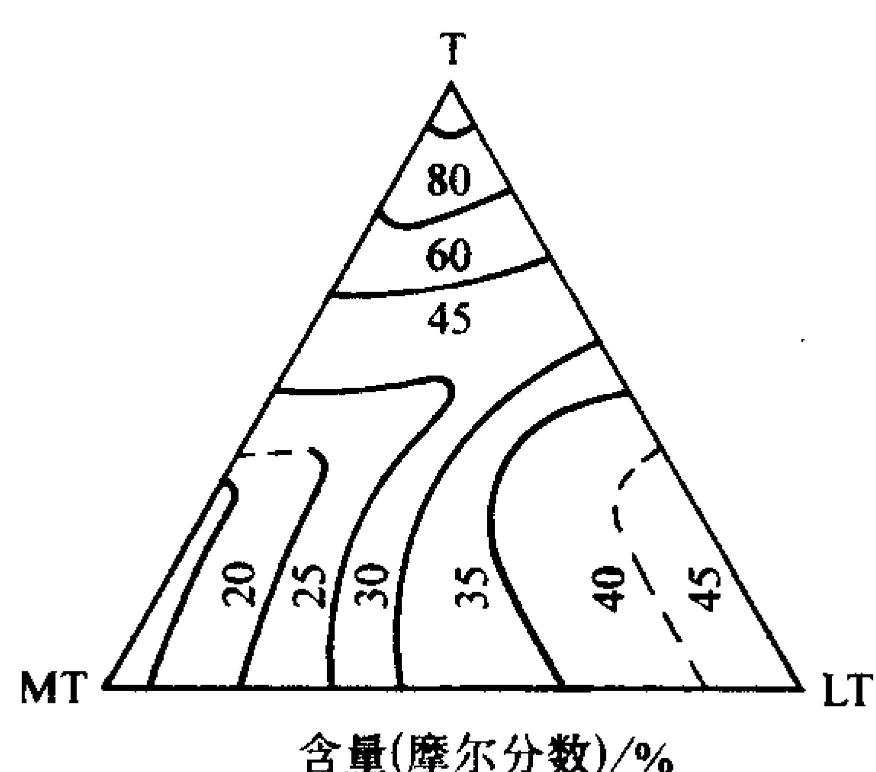


图 3.2-36　MT-LT-T 系瓷料介电常数分布曲线（室温，1 MHz）

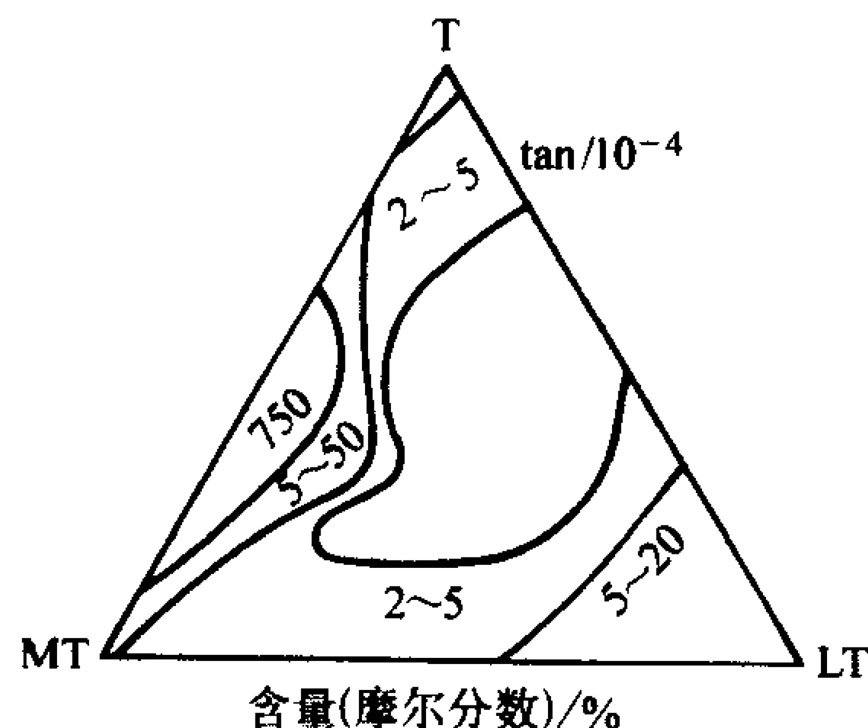


图 3.2-37　MT-LT-T 系瓷料的介质损耗角正切分布曲线（室温，1 MHz）

$\tan\delta$ 约为 1×10^{-4}。从图 3.2-38 可见，温度系数可从 $(-600\sim+140)\times10^{-6}/℃$，并存在一个零温度系数区。

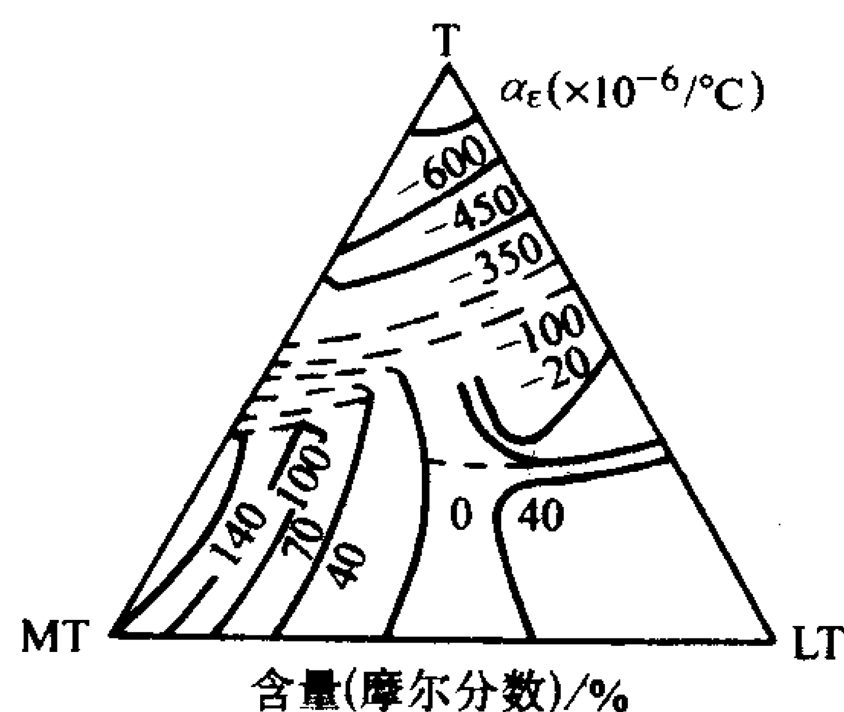


图 3.2-38　MT-LT-T 系瓷料的介电常数温度系数分布曲线

生产镁镧钛瓷所用的氧化镧原料含 La_2O_3 98% 左右。由于稀土元素氧化物之间的物理化学性质极相似，它们之间的分离较困难，因此，氧化镧原料中含有镨、钕、钐等稀土氧化物约 2%。La_2O_3 溶于水，与水化合生成氢氧化镧 $La(OH)_3$。氧化镧粉末暴露于空气中，能迅速吸收空气中的 H_2O 和 CO_2 形成 $La(OH)_3$ 和 $La_2(CO_3)_3$，所以在每次配料之前，需将氧化镧原料烘干，并在 900℃煅烧，以保证所要求的化学组成。表 3.2-27 列出了两种镁镧钛瓷料的配方组成及其性能。

表 3.2-27　镁镧钛瓷料的配方及性能

配方组成(质量分数)/%			ε	$\alpha_\varepsilon/10^{-6}K^{-1}$	$\tan\delta/10^{-4}$	烧成温度/℃
La_2O_3	$MgCO_3$	TiO_2				
32.1	12.5	55.4	13	−33	1.3	1 300 ~ 1 350
35.3	22.1	42.6	33	+33	1.6	1 300 ~ 1 350

镁镧钛瓷的烧结基本上属于固相烧结。烧结过程主要取决于瓷料的表面能和晶粒的界面能，与瓷料所含晶相类型、晶粒生长速度和形状等密切相关。图 3.2-39 示出了该系统烧结温度范围分布状态。在靠近 $MgO\cdot2TiO_2$ 的区域，烧结温度范围很窄，主要因为 $MgO\cdot2TiO_2$ 晶相聚集再结晶生长速度快，晶粒各向异速生长，生成板条状晶体，晶粒间搭成了“结构孔隙”，使瓷体显微结构松散，在 $MgO\cdot2TiO_2$ 组成点附近，甚至无法烧结。当组成靠近 $La_2O_3\cdot2TiO_2$ 或 $La_2O_3\cdot4TiO_2$ 区域，烧结范围较宽，这是由于晶粒各向同速生长，且生长速度慢，晶粒间始终保持着紧密镶嵌状态，使瓷体显微结构致密。当组成中有几种晶相同时存在时，晶粒生长相互抑制，生长受到阻力，有利于晶粒间紧密镶嵌，因而烧结范围加宽。图 3.2-39 中在金红石、$La_2O_3\cdot2TiO_2$ 和 $MgO\cdot2TiO_2$ 共存区，瓷料烧结性能得到改善，烧结范围较宽。

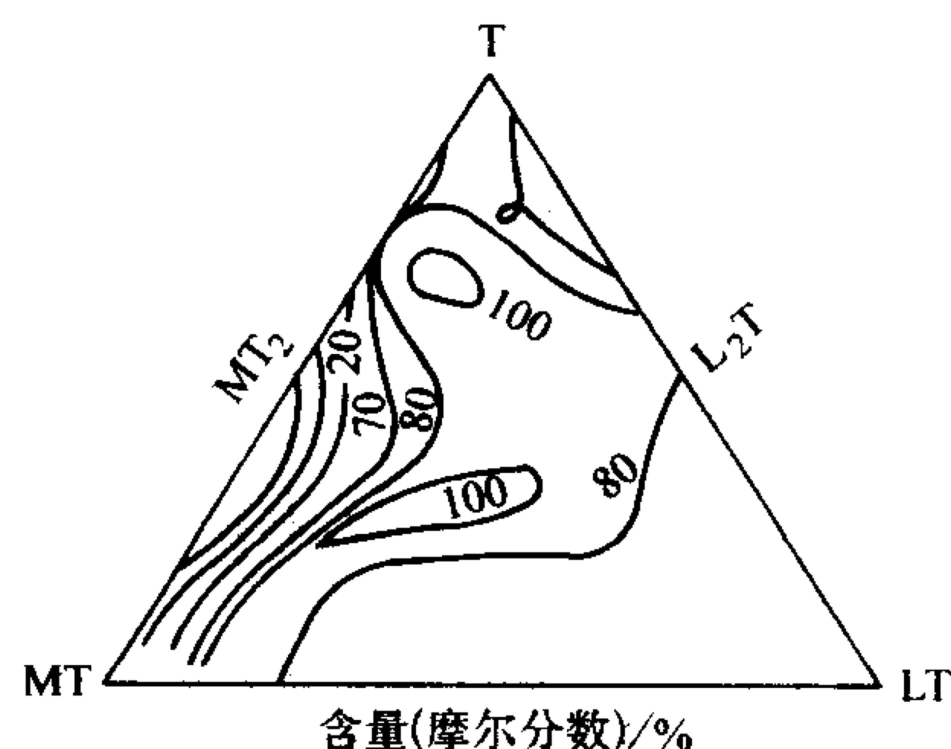


图 3.2-39　ML-LT-T 系瓷料烧结温度范围分布图

3.5　锡酸盐瓷和锆酸盐瓷

常见的各种锡酸盐陶瓷材料的电性能见表 3.2-28。

表 3.2-28　各种锡酸盐陶瓷材料的电性能

电性能 / 瓷料名称	ε (20℃, 1 MHz)	$\tan\delta$(20℃, 1 MHz)/10^{-4}	$\alpha_\varepsilon/10^{-6}K^{-1}$	烧成温度/℃
$CaSnO_3$	14	3	+110	1 600
$SrSnO_3$	18	3	+180	1 700
$BaSnO_3$	20	4	−40	1 700
$MgSnO_3$	33	223	+6 300	1 540
$Bi_2(SnO_3)_3$	30	61	+500	1 150
$PbSnO_3$	12	200	+1 800	940
$CoSnO_3$	13	161	+104 00	1 260
$NiSnO_3$	10	456	+19 700	1 430
$ZnSnO_3$	ρ_v 为 $10^3\sim10^7\ \Omega\cdot cm$ 的半导体			1 430
$CuSnO_3$				1 260
$CdSnO_3$				1 150
$FeSnO_3$				1 200
$Fe_2(SnO_3)_3$				1 200
$MnSnO_3$				1 315

从表 3.2-28 中看出只有钙、锶、钡的锡酸盐具有优良的电性能。$MgSnO_3$、$NiSnO_3$ 等介质损耗大，不宜作高频电容器瓷料。$ZnSnO_3$、$MnSnO_3$ 等具有高的电子电导，属于半导体。钙、锶、钡的锡酸盐的电性能优良，其晶格结构均属于钙钛矿型。由于 Sn^{4+} (0.071 nm) 和 Ti^{4+} (0.068 nm) 的离子半径很接近，所以，锡酸盐和钛酸盐很容易形成固溶体。

它们常用来作为 $BaTiO_3$ 基铁电电容器陶瓷的改性加入物。锡酸钙适合于用作高频电容器瓷料。这种材料的介电常数比钛酸钙要低得多，但在直流电场和还原气氛下却具有较稳定的性能。锡酸钙瓷在高温下的电性能比含钛陶瓷好得多，因此，其使用温度可达150℃。

生产锡酸钙瓷时，要预先合成 $CaSnO_3$ 烧块。这种烧块由 SnO_2 和 $CaCO_3$ 及其少量加入物合成。生产中常用的烧块配方有：二氧化锡（SnO_2）53.9%；方解石（$CaCO_3$）40.0%；碳酸钡（$BaCO_3$）4.0%；二氧化钛（TiO_2）1.5%。合成温度和保温时间为 1 270℃/2～4 h。$CaSnO_3$ 烧块的合成反应为：



$$CaCO_3 + SnO_2 \longrightarrow CaSnO_3 + CO_2\uparrow$$

根据该式，$CaCO_3$ 与 SnO_2 按等摩尔比配合时，$CaCO_3$ 应为39.3%，SnO_2 为60.1%，但实际的烧块配方（质量分数）中，$CaCO_3$ 均过量，这是因为 SnO_2 本身具有很大的电子电导，烧块中不允许有游离的 SnO_2 存在。$CaCO_3$ 适当过量，可保证 SnO_2 完全被结合成 $CaSnO_3$。$CaSnO_3$ 烧块配方中 $BaCO_3$ 起助熔作用，可降低 $CaSnO_3$ 的合成温度。纯 SnO_2 和 $CaCO_3$ 合成 $CaSnO_3$ 的温度在 1 400℃左右。表 3.2-29 列出了锡酸钙瓷的配方和性能。

表 3.2-29　锡酸钙瓷的配方和性能

原料名称	$\alpha_\varepsilon[+(33\pm30)\times10^{-6}/℃]$		$\alpha_\varepsilon[-(47\pm30)\times10^{-6}/℃]$	
	1	2	1	2
锡酸钙烧块Ⅰ	90%		90%	
锡酸钙烧块Ⅱ		90.5%		90.5%
氧化锆（ZrO_2）		2.0%		2.0%
膨润土	7.5%	7.5%	6%	7.5%
氧化锌	2.5%		2.5%	
钛酸钙（$CaCO_3$ 外加）	2.4%	3.0%	6.5%	6.5%
烧成温度/℃	1 370±20	1 370±20	1 370±20	1 370±20

表 3.2-29 所列锡酸钙瓷的配方中，除主要成分 $CaSnO_3$ 烧块外，还加入其他少量加入物，其中膨润土可增加坯料的可塑性，有利于制品的成形，同时还可降低锡酸钙瓷的烧成温度。ZrO_2 和 ZnO 一方面能降低瓷料的烧成温度，另一方面可以阻止 $CaSnO_3$ 生成粗大晶粒，有利于获得细晶结构。加入 $CaTiO_3$ 可调整瓷料的介电常数温度系数。图 3.2-40 所示为锡酸钙瓷介电常数温度系数与 $CaTiO_3$ 含量的关系。由图 3.2-40 可见，锡酸钙瓷的介电常数温度系数与 $CaTiO_3$ 含量的关系近似直线。$CaTiO_3$ 的含量每增加 0.1%，锡酸钙瓷的 α_ε 就降低 2×10^{-6}/℃。由于 $CaSnO_3$ 具有很强的再结晶现象，易长大成粗晶，从而降低锡酸钙瓷的机电性能。因此，应严格控制烧成温度，高温下的保温时间应短，最好能适当加快冷却速度。锡酸钙瓷必须在氧化气氛下烧成，否则瓷料的介质损耗增加，绝缘电阻下降，抗电强度降低。钙、锶、钡的锆酸盐晶格结构都属于钙钛矿型。表 3.2-30 列出了这些锆酸盐的主要介电性能。

表 3.2-30　锆酸盐的介电性能

化合物名称	化学式	ε	$\alpha_\varepsilon/10^{-6}K^{-1}$	$\tan\delta/10^{-4}$
锆酸钙	$CaZrO_3$	28	+60	<3
锆酸锶	$SrZrO_3$	30	+10	<6
锆酸钡	$BaZrO_3$	40	−400	<5

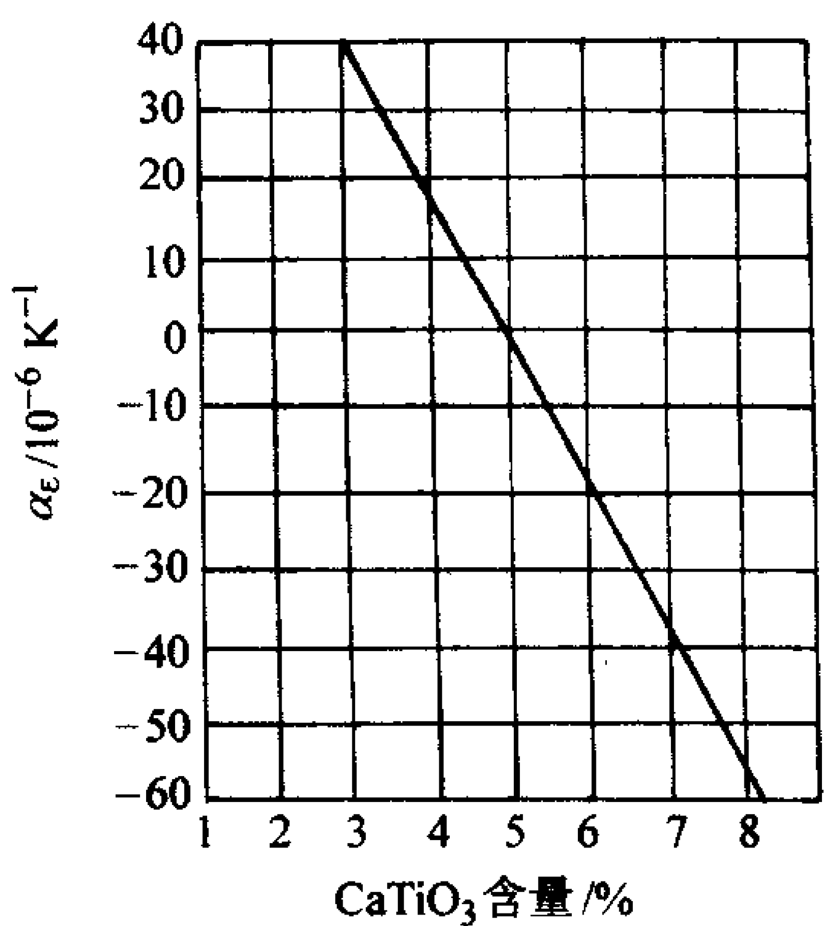


图 3.2-40　锡酸钙瓷的介电常数温度系数与 $CaTiO_3$ 含量的关系

Zr^{4+} 与 Ti^{4+}、Sn^{4+} 半径相近，调整各组分之间的比例，可获得一系列不同介电常数温度系数的瓷料。锆酸盐瓷的主要优点是高温时介电性能较好。这是因为 ZrO_2 较稳定，由高价氧化物到低价氧化物的转变能高。锆酸盐瓷可用来制作高温高频电容器。$CaZrO_3$-$CaTiO_3$ 系固溶体瓷料介电性能与组成的关系示于图 3.2-41，随着 $CaTiO_3$ 含量的增加，介电常数增加，温度系数向负值增加。当 $CaTiO_3$ 含量小于 10%（摩尔分数）时，瓷料的组成与介电性能列于表 3.2-31。在 $CaZrO_3$ 中引入一定数量的 $CaO\cdot Nb_2O_5$ 和 $CaTiO_3$（$SrTiO_3$），其介电常数可增高，高频下 $\tan\delta$ 很低，其组成和介电性能列于表 3.2-32。因为 $SrZrO_3$ 具有很小的介电常数温度系数正值，为了获得一系列温度系数的锆酸锶瓷，通常加入 $CaTiO_3$ 进行调整，如图 3.2-42 所示。

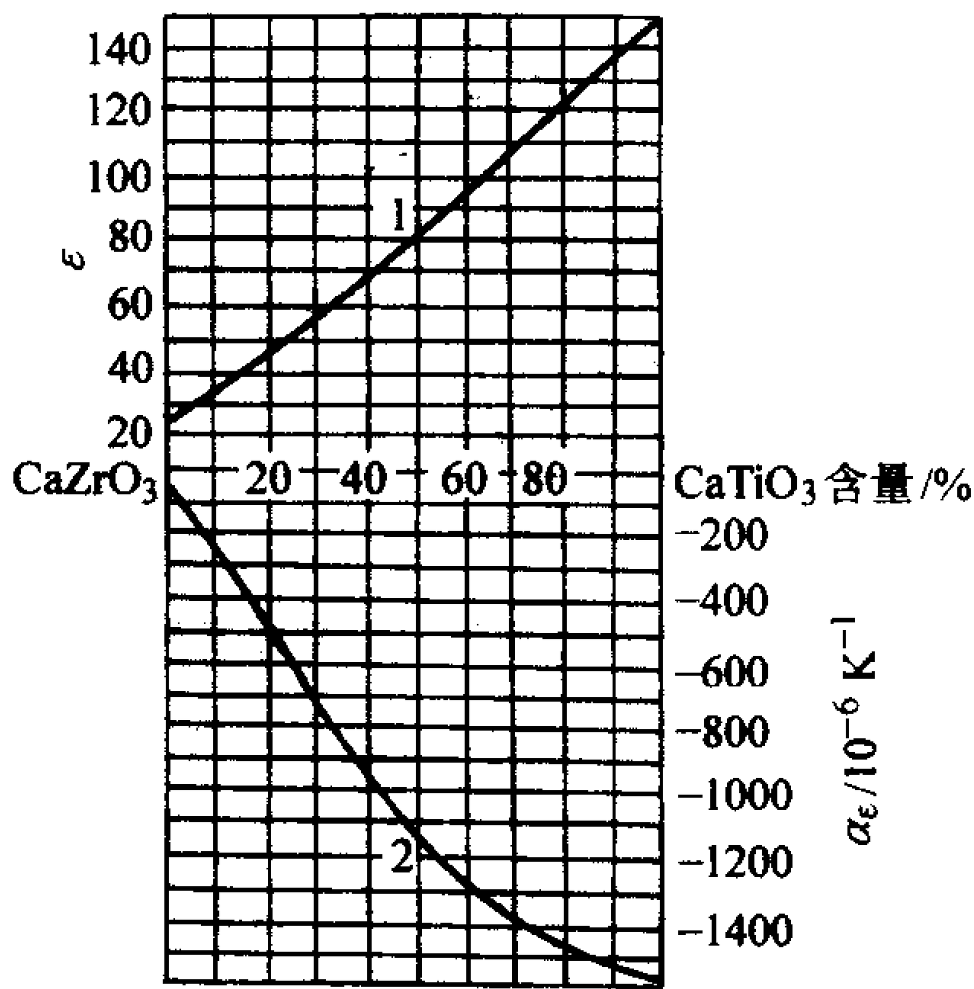


图 3.2-41　$CaZrO_3$-$CaTiO_3$ 系瓷料的介电常数（1）及其温度系数（2）与瓷料中 $CaTiO_3$ 含量的关系

表 3.2-31　$CaZrO_3$-$CaTiO_3$ 系瓷料成分与介电性能

序号	成分（摩尔分数）/%		ε	$\alpha_\varepsilon/10^{-6}K^{-1}$	$\tan\delta/10^{-4}$
	$CaZrO_3$	$CaTiO_3$			
1	100	0	24.5	+50	3～5
2	99	1	24.5	+20	3～5
3	98	2	25.0	0	3～6
4	97	3	26.0	−10	3～5
5	95	5	27.0	−50	3～6
6	90	10	33.0	−180	3～5

表 3.2-32 $CaZrO_3$-$CaO \cdot Nb_2O_5$-$CaTiO_3$ ($SrTiO_3$) 陶瓷的电性能

序号	成分（摩尔分数）/%				ε	tanδ/10^{-4}		α_ε /$10^{-6}K^{-1}$
	$CaZrO_3$	$CaO \cdot Nb_2O_5$	$CaTiO_3$	$SrTiO_3$		1 MHz	10 MHz	
1	73.0	23.0	4.0	—	58.4	2.0	2.2	+95
2	60.0	23.5	16.5	—	70.1	1.9	1.8	-75
3	55.0	39.0	6.0	—	68.5	1.3	1.2	+20
4	55.0	39.0	—	6.0	75.6	1.8	1.7	-20
5	37.5	35.0	27.5	—	84.2	2.0	1.8	-180
6	45.0	15.0	—	40.0	99.8	2.8	2.6	-275
7	45.0	5.0	—	50.0	114.0	3.0	4.0	-385

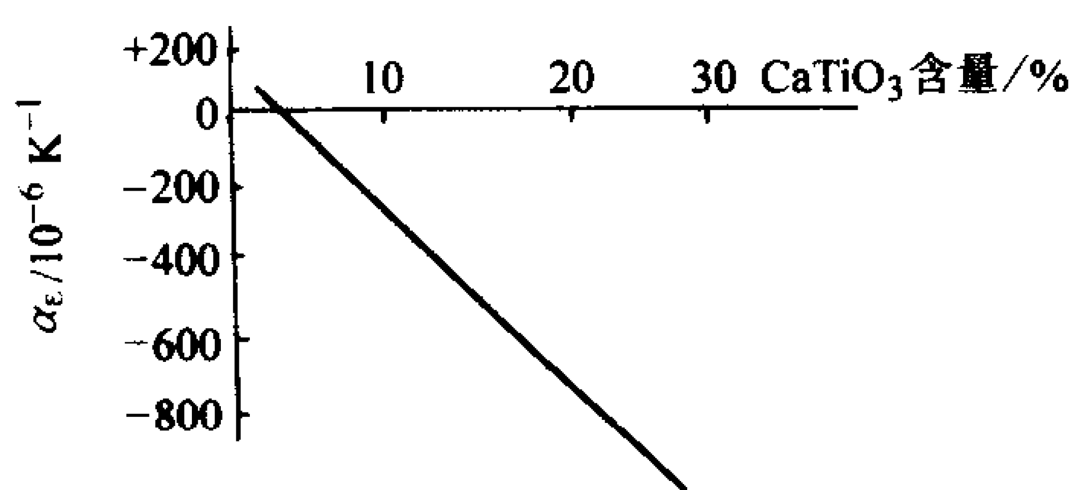


图 3.2-42 锆酸盐瓷的 α_ε 与 $CaTiO_3$ 含量的关系

$CaZrO_3$ 和 $SrZrO_3$ 需预先合成。$CaZrO_3$ 在 900℃开始生成，980～1 240℃时反应剧烈，1 330℃反应结束。如果在 $CaCO_3$ 和 ZrO_2 混合物中加入少量硼酸，可使 $CaZrO_3$ 生成速度加快。$SrZrO_3$ 的合成温度约 1 250℃。锆酸盐瓷烧结温度高，烧结困难，不易获得致密瓷体。因此，需要在瓷料中加入降低烧结温度和促进烧结的加入物。通常加入 $BaCO_3$、ZnO、B_2O_3 等。为了改善坯料的成形性能和进一步降低烧成温度，在瓷料配方中加入少量的黏土或膨润土。锆酸盐瓷的烧成温度约在 1 360～1 400℃范围内。

3.6 钛锶铋瓷

钛锶铋瓷是一种钛酸铋（$Bi_2O_3 \cdot nTiO_2$，其中 n 可以为 2、3、4）溶于钛酸锶（$SrTiO_3$）的固溶体陶瓷材料。钛酸锶的晶格结构属于钙钛矿型，室温下为立方晶系，在 -250℃时有一个相变点。$SrTiO_3$ 在室温下的介电常数约 250，介电常数温度系数约 $-2\ 500 \times 10^{-6}$/℃。钛酸铋也属于钙钛矿型。经 X 射线结构分析证明，钛酸铋溶在钛酸锶的固溶体可分为三类。

1）钛酸锶浓度较大时，形成钙钛矿型立方晶格固溶体。固溶体区域的浓度范围如下：在 $SrTiO_3 \cdot Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ 系中，钛酸铋的浓度不超过 25%～28%（摩尔分数）；在 $SrTiO_3 \cdot Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ 系中，钛酸铋的浓度不超过 35%（摩尔分数）；在 $SrTiO_3 \cdot Bi_2O_3 \cdot 4TiO_2$ 系中，钛酸铋浓度不超过 30%（摩尔分数）。

2）钛酸铋浓度较大时，能在比较宽的范围内形成钙钛矿型固溶体和钛酸锶-钛酸铋化合物。

3）$SrTiO_3$ 浓度很小时［<30%（摩尔分数）］，主要为钛酸铋晶相。

第一类固溶体都是立方钙钛矿型晶格结构，其晶格参数 a =（0.389 8 ± 0.000 2）nm。这类固溶体有可能呈两种形式：置换固溶体和缺位固溶体。铋离子半径（r = 0.146 nm）与锶离子半径（r = 0.127 nm）接近，铋离子部分替代锶离子，并不影响原来 $SrTiO_3$ 的钙钛矿型结构。要形成置换固溶体，反应需在高温（≥1 450℃）下进行，使铋离子或钛离子降价，析出气态氧。一般在低温下烧结，氧化物离解的可能性较小，形成缺位固溶体。由于二价锶同三价铋进行不等价置换，为了保持电中性，在晶体中形成了离子空位。这些空位的形成，使晶格松弛，晶格结点的有些离子在热运动下有可能跃迁，形成离子松弛极化，从而大大提高材料的介电常数。实验证明，随着 $SrTiO_3$-$Bi_2O_3 \cdot nTiO_2$ 系统中 n 的不同和 $Bi_2O_3 \cdot nTiO_2$ 在 $SrTiO_3$ 中固溶量的变化，材料的介电常数可为250～6 000，图 3.2-43 表示 $SrTiO_3$-$Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ 系固溶体瓷料的介电性能和烧结温度。图中 A 组：$Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ 含量大于 20%（摩尔分数），介电常数为（曲线 2）1 000 以下；B 组：$Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ 含量较小，ε 最大可达 5 000～6 000。A 组材料损耗很小，经适当改性，可获得介电常数小于1 000的一系列温度系数的高频电容器陶瓷材料。B 组材料属于低频高介铁电电容器陶瓷材料。T-900 瓷属于典型的钛锶铋瓷，其配方如下：钛锶铋烧块 100%；氧化铋（Bi_2O_3 外加）0.7%；氧化锆（ZrO_2 外加）0.5%；烧成温度 1 320～1 380℃。

其中钛锶铋烧块配方为：$SrCO_3$ 50.4%；TiO_2 32.1%；Bi_2O_3 17.5%；预烧温度为（1 180 ± 20）℃。

瓷料中加入少量的 Bi_2O_3 作为助熔剂可降低烧成温度，ZrO_2 可改善瓷料的介电性能，使 ε 和 tanδ 的频率稳定性提高。

T-900 瓷料的 ε 值在室温下，当频率由 1 kHz～10 MHz 时不变；高于 10 MHz，ε 减小，tanδ 明显增大，因此，其使用频率一般不超过 10 MHz。该瓷料的 ε 和 tanδ 与温度的关系示于图 3.2-44。该瓷料可用以制造小型高压陶瓷电容器及温度补偿电容器。

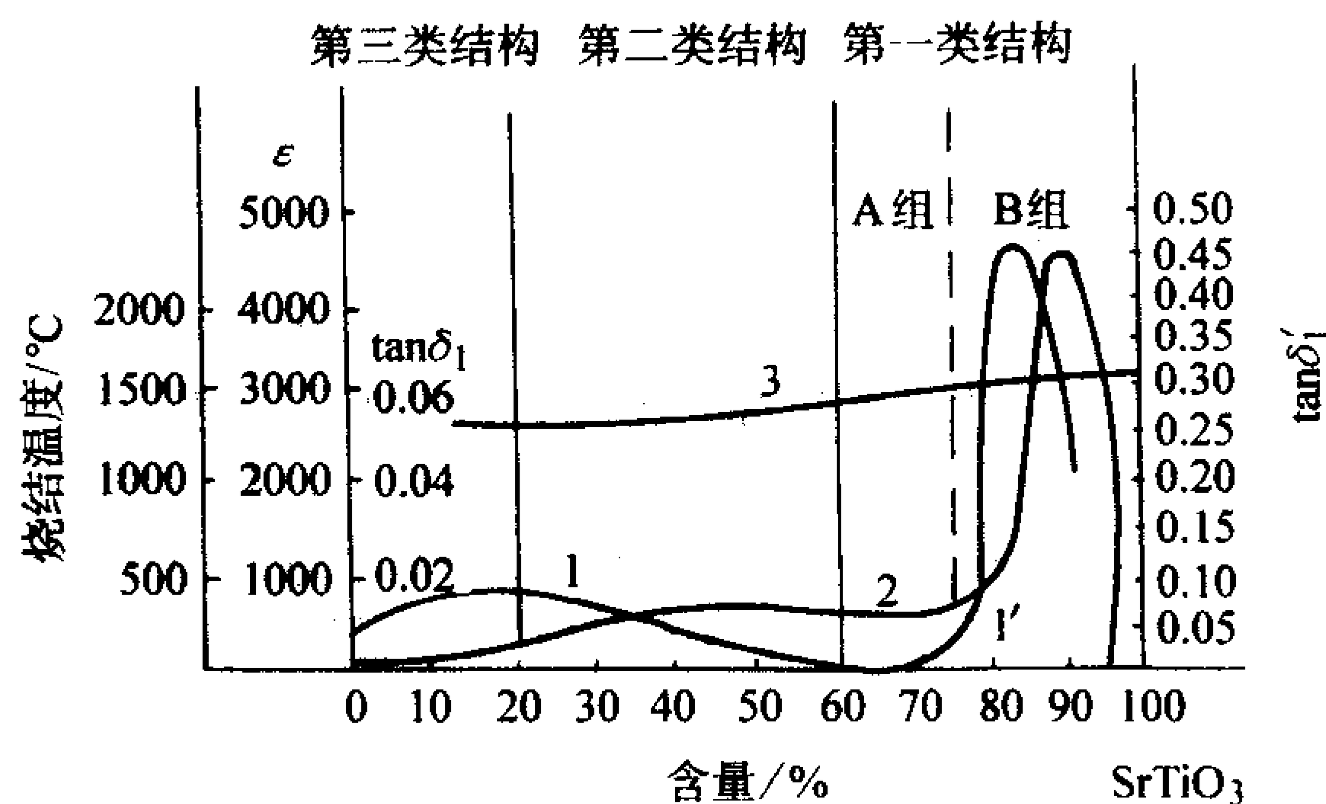


图 3.2-43 $SrTiO_3$-$Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ 系瓷料 $SrTiO_3$ 含量与 tanδ（曲线 1-1'）、介电常数（曲线 2）及烧结温度（曲线 3）的关系

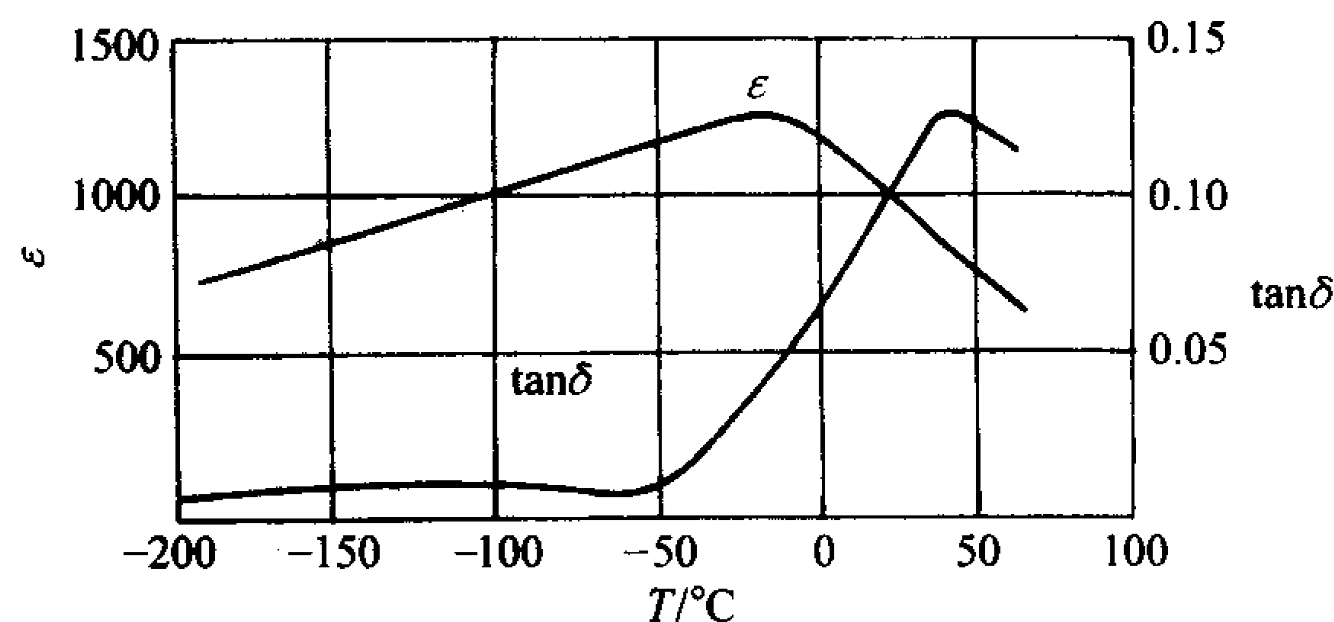


图 3.2-44 钛锶铋瓷的 tanδ 和 ε 与温度的关系（频率 1 kHz）

4 微波介质陶瓷

微波陶瓷主要用于制造介质谐振器、微波集成电路基片、介质波导、介质天线、输出窗、衰减器、匹配终端、行波管夹持棒等微波元，器件。介质谐振器又可制造滤波器、Gunn 振荡器等，是微波集成电路的重要器件。

4.1　特点与分类

在普通的集中参数的电路里，一个电感器和一个电容器并联，便组成了一个最简单的 LC 并联谐振回路。谐振回路的谐振频率可用下式表示：

$$f=\frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \tag{3.2-19}$$

LC 数值越大，f 越小，即回路谐振频率越低；反之，LC 越小，回路谐振频率越高（见图 3.2-45a）。电感和电容本身都具有电阻，连接导线也有电阻，因而便形成谐振回路的损耗（见图 3.2-45b）。谐振回路的损耗通常用回路的品质因数 Q 表示，Q 越大，损耗越小。并联谐振回路的品质因数等于：

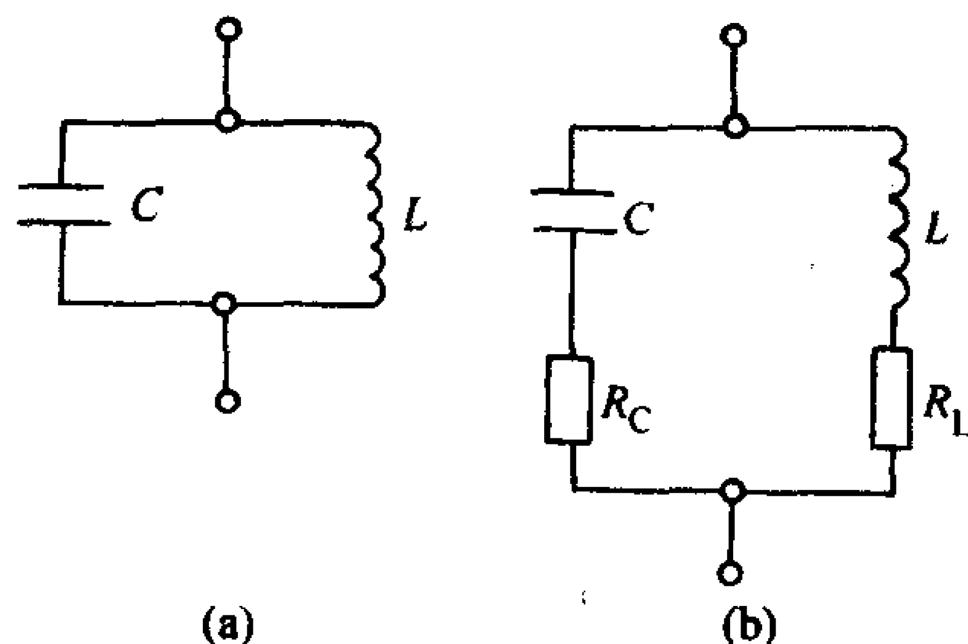


图 3.2-45　集中参数的并联谐振回路

$$Q=\frac{\rho}{R} \tag{3.2-20}$$

式中，$\rho=\omega L=\frac{1}{\omega C}=\sqrt{\frac{L}{C}}$，$\omega=2\pi f$，$R=R_C+R_L$。

集中参数的谐振回路，其电感、电容和电阻都不可能做得很小，因而它的谐振频率和 Q 值也不可能很高。一般集中参数谐振回路的谐振频率低于 300 MHz，Q 值小于 500，这样就限制了它的使用范围。在频率比较高的微波频段，例如 300 MHz～300 GHz，不能采用集中参数的谐振回路，必须采用分布参数的谐振回路——空腔谐振器，也称谐振腔。它是一个中空的金属盒子，有方形、圆柱形或其他形状，以一定方式（圆环、探针或小孔等）将电磁波耦合到谐振腔中。谐振腔的谐振频率与谐振腔的形状、几何尺寸、耦合到谐振腔中电磁波的振动模式有关。例如，圆柱形谐振腔激励 H^0_{01n} 模式的波谐振频率 f 与谐振腔的长度 l_0、半径 R 有下列关系。

$$\lambda_0\approx\frac{n}{2}\lambda_g \tag{3.2-21}$$

$$\lambda_g=\frac{\lambda}{\sqrt{1-\left(\frac{\lambda}{1.64R}\right)^2}} \tag{3.2-22}$$

$$\lambda=\frac{c}{f} \tag{3.2-23}$$

式中，n 为谐振腔谐振模式，$n=1、2、3\cdots$；λ 为自由空间波长；c 为自由空间波速。

当谐振腔激励 H^0_{015} 模式的波时，上式中 $n=5$；若谐振腔的半径 $R=3.375$ cm，在 $f=10$ GHz 谐振，则可计算出需要腔长 $l_0\approx9.0$ cm（图 3.2-46）。这么大体积的谐振腔在微波集成电路中应用是不适当的。微波器件小型化的要求必须减小这种谐振腔的体积。

上述谐振腔的优点之一是有较高的品质因数，例如，容易做到 $Q>40\,000$。谐振腔的 Q 值取决于谐振腔的形状、体积、腔内壁金属的表面电导率和加工精度等因素。一个正立方形谐振腔，腔内为真空或大气，激励 $H^{\square}_{101}$ 模式，腔壁材料为紫铜且光滑、清洁，在 10 GHz（波长约为 3 cm）时，其固有品质因数等于：

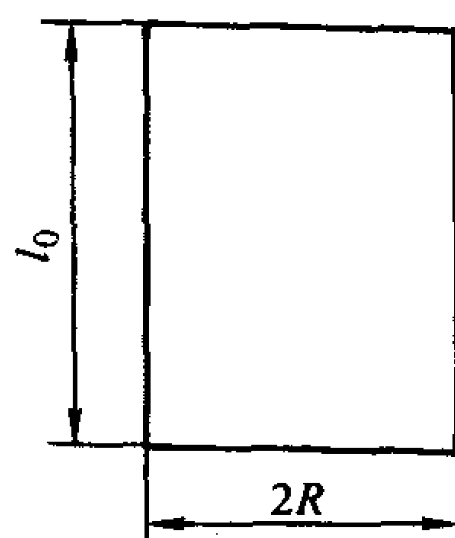


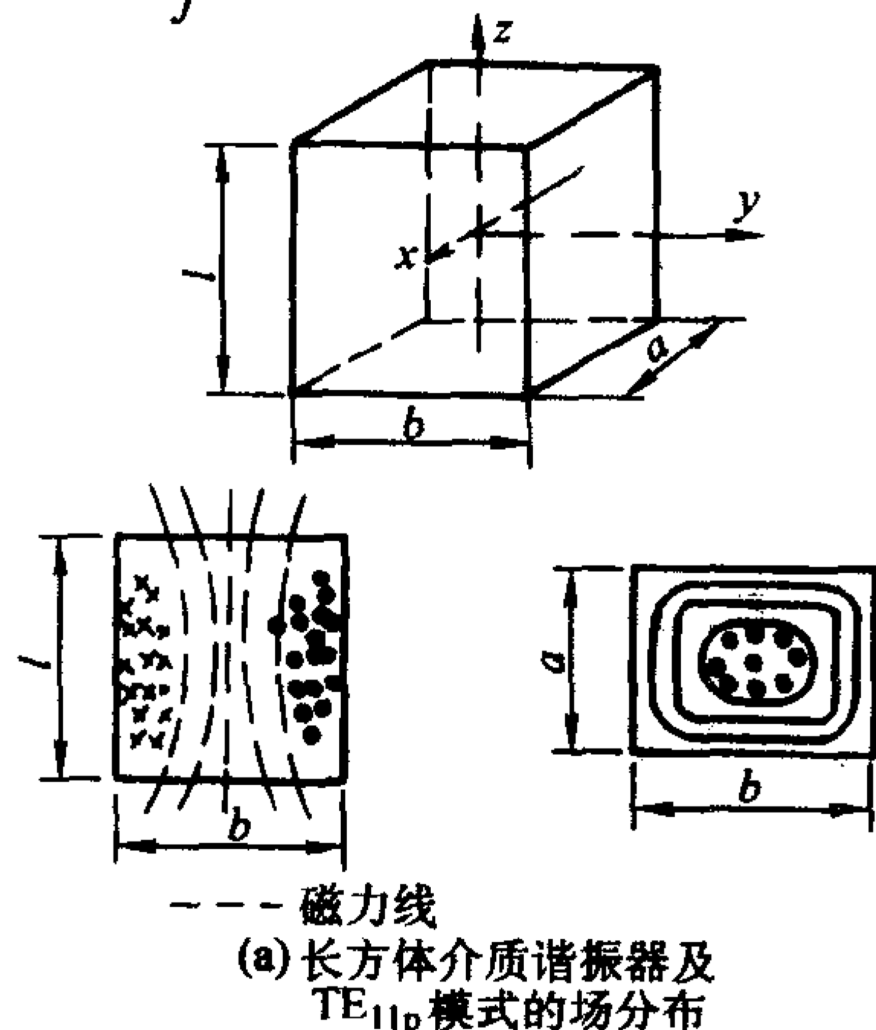
图 3.2-46　圆柱形谐振腔

$$Q_0=\frac{\sqrt{2\pi}}{2}\times\frac{1}{\rho_s}\times\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \tag{3.2-24}$$

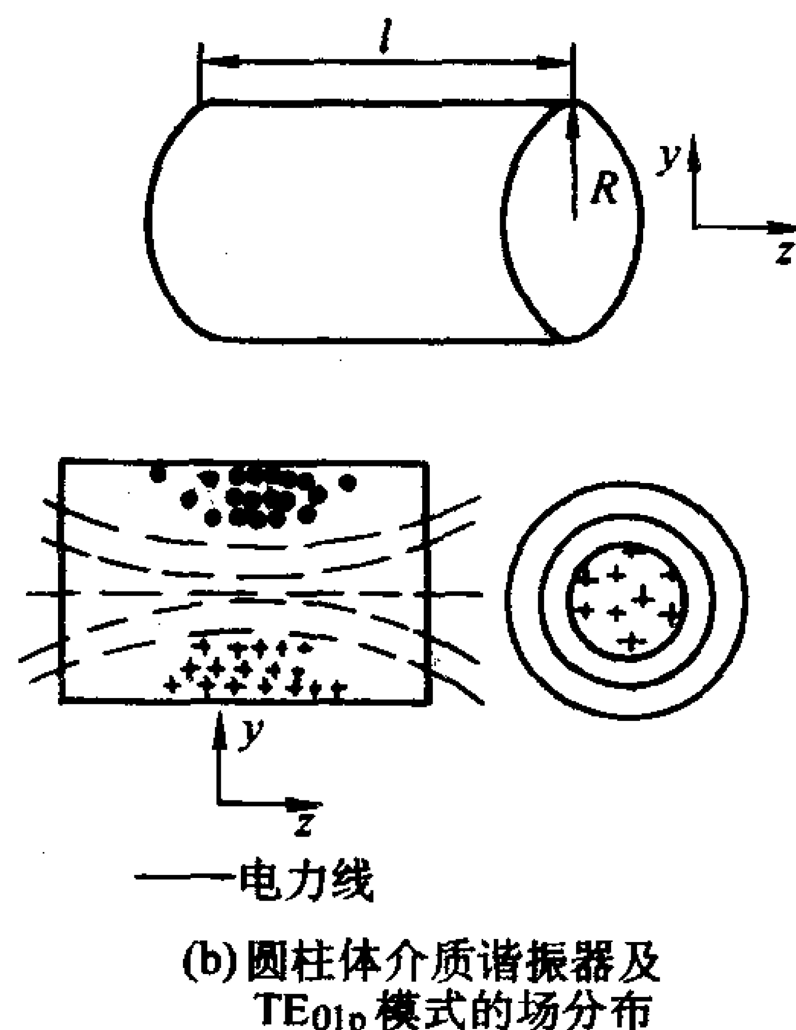
式中，ρ_s 为腔内壁金属的表面电阻率，Ω；$\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}=120\pi\approx377$ Ω；对于紫铜，$\rho_s=0.026\,1$ Ω，可计算出 $Q_0=10\,700$。

保持谐振腔有较高的 Q 值，同时缩小它的体积，是微波器件小型化、集成化的重要研究方向之一。如果某种电介质的介电常数为 ε_r，那么该介质中的波长为空气中波长的 $\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r}}$。如果用该介质填充谐振腔，谐振腔的尺寸也将缩小到 $\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r}}$。按照此原理设计的谐振腔称介质谐振腔或介质谐振器。

实际上由于介质材料有高的介电常数，因此，介质边沿和空气之间有明显的边界，使绝大部分电磁能量集中在介质内部产生谐振，向外辐射的能量很小，因而损耗很小。一只直径 5 mm、厚 2 mm 的小圆片，与传输线适当耦合，就构成一个介质谐振器。图 3.2-47a 和图 3.2-47b 为长方体和圆柱体介质谐振器及其场分布。



(a) 长方体介质谐振器及 TE_{11p} 模式的场分布



(b) 圆柱体介质谐振器及 TE_{01p} 模式的场分布

图 3.2-47　两种不同形状的介质谐振器

这种谐振器做成滤波器常用于卫星上，当卫星朝向太阳和背着太阳时，卫星温度将从+50℃变到-50℃。当采取介电常数温度系数等于-750×10^{-6}/℃的介质时，介电常数的变化将引起滤波器中心频率的漂移。如果中心频率为5 GHz，此时频率漂移可达375 MHz，整机将无法工作。

从以上讨论可知，介质谐振器具有下列特征：与空腔谐振器比较，介质谐振器体积小；在使用温度范围内，介质谐振器的频率温度系数TCf低，例如，TCf小于$\pm2\times10^{-6}$/℃；有较高的Q值。因而制造介质谐振器的电介质材料必须具有：高的介电常数，例如，$\varepsilon_r=30\sim200$；在使用温度范围内，介电常数的温度系数α_ε小，例如，在$-50\sim+100$℃范围内，α_ε为$(-40\sim0)\times10^{-6}$/℃；在工作频率范围内，介质损耗$\tan\delta$小，例如，$\tan\delta\leqslant3\times10^{-4}$或$Q\geqslant3\,000$。

微波介质陶瓷近年来发展非常迅速，材料种类繁多，其应用频带与典型材料列于表3.2-33。对微波材料的分类，通常依据其组成分为六个系列：①钙钛矿型化合物系，其介质损耗小，可应用于10 GHz及以上频率范围；②$(Zr\cdot Sn)TiO_4$系，ε_r和Q值适中，温度稳定性好，适合在4～8 GHz中段频率使用；③BaO-TiO_2系，主要有：$BaTi_4O_9$和$BaTi_9O_{20}$等化合物，TCf小，调节范围宽；④铅系复合钙钛矿化合物，以Ca置换Pb，可得到介质损耗和温度系数均小的材料；⑤Bi_2O_3-Nb_2O_5系，特点是介电常数大，温度系数较低，烧结温度可低于950℃，是一类可用低温共烧工艺制造多层微波基片的瓷料；⑥Ln_2O_3-BaO-TiO_2系，Ln_2O_3是La、Sm、Pr、Nd、Gd等稀土金属氧化物，该系材料有较高的ε_r和Q值，TCf可接近0。

表3.2-33　应用频带与典型材料

频带/GHz	典型材料	特　性			
		f/GHz	ε_r	TCf/$10^{-6}K^{-1}$	Q（或$\tan\delta$）
0.8～4 低端 高介材料 $\varepsilon_r>50$	$BaO\cdot Sm_2O_3\cdot5TiO_2$	2	70～90	0±4	4 000
	$BaO\cdot Nd_2O_3\cdot TiO_2$	2	88	0	2 000
	Ba（Sr，La）$O\cdot TiO_2$	1.15	80	2	(1.6×10^{-6})
	$BaO\cdot PbO\cdot Nd_2O_3\cdot TiO_2$	1	110	<30	1 200
4～8 中段 $30\leqslant\varepsilon_r\leqslant49$	$BaTi_4O_9$	6	39.7	3	(1.4×10^{-6})
	$BaTi_9O_{20}$	7	37	15	(1.3×10^{-6})
	(ZrSn) TiO_4	7	36	0±2	6 500
	$SrTiO_3$-Sr$(Li_{1/4}Nb_{3/4})O_3$	4	36	0	3 600
8～18 高端，低损耗材料 $\varepsilon_r\leqslant30$	Ba$(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	10.5	25	10.4	16 800
	Ba$(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	11.4	30	0.6	14 500
	Ba$(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	11.4	22	34	5 100
	Ba$(Zr_{0.04}Zn_{0.32}Ta_{0.64})O_3$	10	30	0	10 000

4.2　BaO-TiO_2系统陶瓷

在这一系统中，TiO_2的含量在75%～100%（摩尔分数）的范围内，发现有以下几种化合物：$Ba_2Ti_9O_{20}$、$BaTi_4O_9$、$BaTi_3O_7$、$BaTi_5O_{11}$和$BaTi_6O_{13}$等。化学组成与相组成之间的关系列于表3.2-34。在TiO_2含量为81.8%（摩尔分数）时，其晶相为单相$Ba_2Ti_9O_{20}$，是该系统性能最佳的组成。

最近的研究表明，该系统除存在上述化合物外，还有以下几种稳定相：$Ba_6Ti_{17}O_{40}$、$Ba_4Ti_{13}O_{30}$、TiO_2以及反应过程中的介稳相$BaTi_2O_5$。

对$Ba_2Ti_9O_{20}$单晶X射线研究表明，属于三斜晶系，$P\bar{1}$空间群，$a=0.747\,(1)$ nm，$b=1.408\,1\,(2)$ nm，$c=1.434\,4(2)$ nm，$\alpha=89.94(2)°$，$\beta=79.43(2)°$，$\gamma=84.45(2)°$，晶胞体积$V=1.476$ nm³，分子式量$Z=4$，理论密度$D_x=4.61$ g/cm³。

$Ba_2Ti_9O_{20}$是这个系统中获得较早应用的一种微波陶瓷介质，它具有高ε_r、高Q和低介电常数的温度系数。图3.2-48表示出在4 GHz下，组成范围为79%～85%（摩尔分数）TiO_2（其余为BaO）时，陶瓷介质的ε_r，谐振器的Q值和谐振频率的温度系数TCf。组成为81.8%（摩尔分数）TiO_2，亦$Ba_2Ti_9O_{20}$时，$\varepsilon_r=39.8$，$Q=8\,000$，$TCf=(20\pm1)\times10^{-6}$/℃。可见已能较好地满足作为介质谐振器的性能要求。

表3.2-34　1 350℃烧结BaO-TiO_2系统的相组成

组成		存在的相①	
TiO_2/BaO	TiO_2(摩尔分数)/%	X射线	微观结构
3.8	79.2	BT_4，BT_5	BT_4，BT_3
3.9	79.6	BT_4	BT_1，BT_3
4.0	80.0	BT_4	BT_1
4.1	80.4	BT_4，$BT_{4.3}$	BT_1，$BT_{4.5}$
4.2	80.8	BT_4，$BT_{4.5}$	$BT_4BT_{4.5}$
4.3	81.1	BT_4，$BT_{4.5}$	BT_4，$BT_{4.5}$
4.4	81.5	$BT_{4.5}$	$BT_{4.5}$
4.45	81.65	$BT_{4.5}$	$BT_{4.5}$
4.5	81.8	$BT_{4.5}$	$BT_{4.5}$，TiO_2
4.6	82.1	$BT_{4.5}$	$BT_{4.5}$，TiO_2
4.8	82.8	$BT_{4.5}$，TiO_2	$BT_{4.5}$，TiO_2
5.0	83.3	$BT_{4.5}$，TiO_2	$BT_{4.5}$，TiO_2
6.0	85.7	$BT_{4.5}$，TiO_2	$BT_{4.5}$，TiO_2

①　$BT_3=BaTi_3O_7$；$BT_4=BaTi_4O_9$；$BT_{4.5}=Ba_2Ti_9O_{20}$。

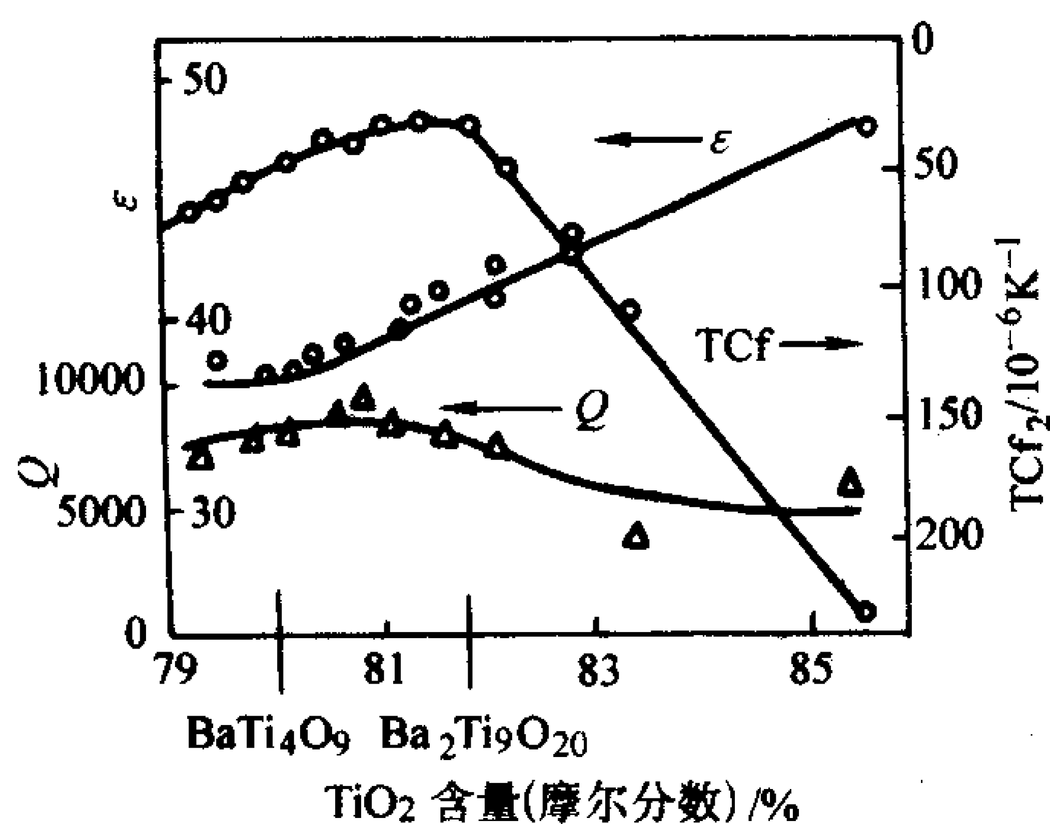


图 3.2-48 在 4 GHz 时，介质的 ε、介质谐振器的 Q、TCf_2 与 TiO_2 含量的关系

图 3.2-49 是 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 谐振器在频率 4～10 GHz 范围 Q 值与频率的关系。当频率由 4 GHz 升到 10 GHz 时，其 Q 值由 8 000降到 4 200。因此，$Ba_2Ti_9O_{20}$ 瓷在 X 射线段的应用受到限制。典型的 4 GHz 圆柱形 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 陶瓷谐振器谐振频率的变化与温度的关系表示在图 3.2-50。在 -10℃时，介电常数的变化对谐振频率的影响与谐振器热膨胀的影响相互抵消，谐振器得到较好的温度补偿，此时 TCf = 0。但是在其他温度，TCf 略有增加。在 25～60℃范围内，TCf 的平均值为 $(20\pm1)\times10^{-6}$/℃。图中还绘出了铜波导谐振器的 TCf = 17×10^{-6}/℃，它是由于热膨胀系数形成的。可见 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 谐振器谐振频率有较好的温度稳定性。$Ba_2Ti_9O_{20}$ 陶瓷有明显的优点，表 3.2-35 是 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 陶瓷与其他陶瓷的性质对比。

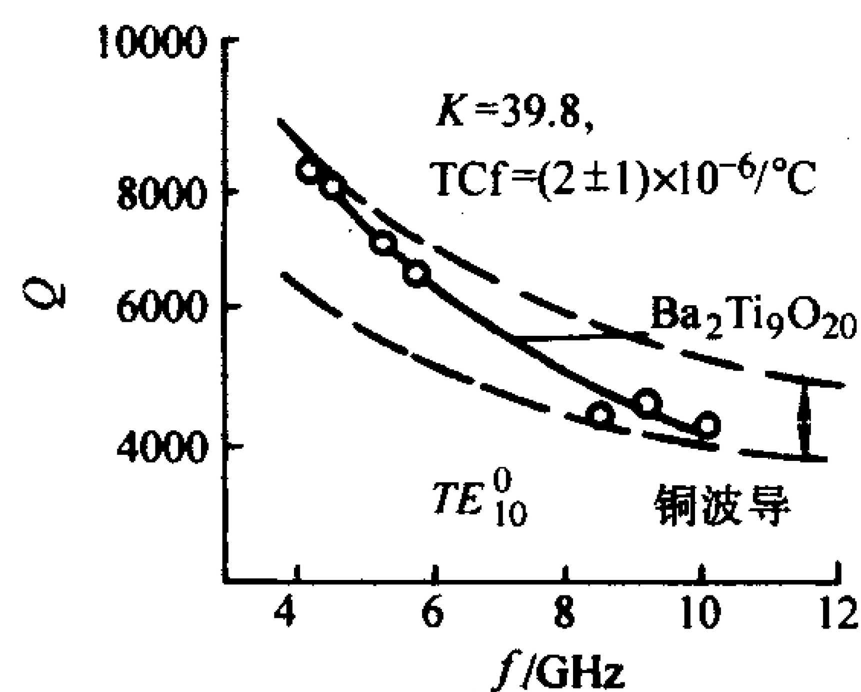


图 3.2-49 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 谐振器 Q 与频率的关系

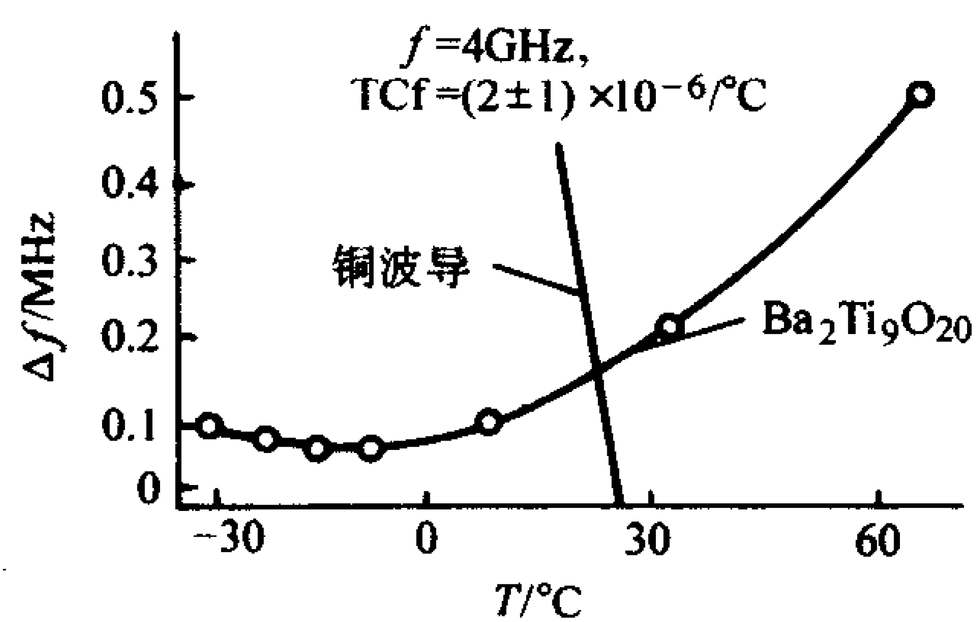


图 3.2-50 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 陶瓷谐振器谐振频率与温度的关系

表 3.2-35 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 陶瓷与其他陶瓷的性质对比

组分	Q	TCf/$10^{-2}K^{-1}$	ε
$Ba_2Ti_9O_{20}$	3 000	+2	39.8
$BaTi_4O_9$	2 560	≈ +15	37.97
$CaZr_{0.015}Ti_{0.11}O_2$	3 300	≈ +2	29

$Ba_2Ti_9O_{20}$ 陶瓷的制造，可用 $BaCO_3$ 和 TiO_2 为原料，如采用纯度约为 99.9% 的原料，干压成形，普通烧结法和热压法烧成。普通烧结法的温度为 1 350～1 400℃，保温 6h。热压烧结的条件为：温度 1 250～1 290℃，氧化气氛，压力 18～69 MPa，加压速度 1～10 cm/s。

$Ba_2Ti_9O_{20}$ 陶瓷的性质与密度密切相关，如图 3.2-51 所示。瓷体密度越高，Q 和 ε 值越大，TCf 越小。但是，热压的情况不同，热压的瓷体密度比普通烧结法要高，如图 3.2-52 及表 3.2-36 所示，因此，热压 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 陶瓷具有较高的 ε_r（约 40.6）和低的 TCf。但热压试样的 Q 值比常压烧结试样小得多，见表 3.2-36。这是由于热压试样晶粒尺寸远小于普通烧结试样晶粒尺寸的缘故。也就是说，在 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 陶瓷中，细晶粒试样具有高的介质损耗（低的 Q 值）。因此，为降低其损耗（提高 Q 值），必须提高晶粒尺寸。其方法之一是提高热压温度，或是进行长时间的热处理。例如，在 950℃的氧化气氛中热处理 48 h，其 Q 值可提高 5%～20%。

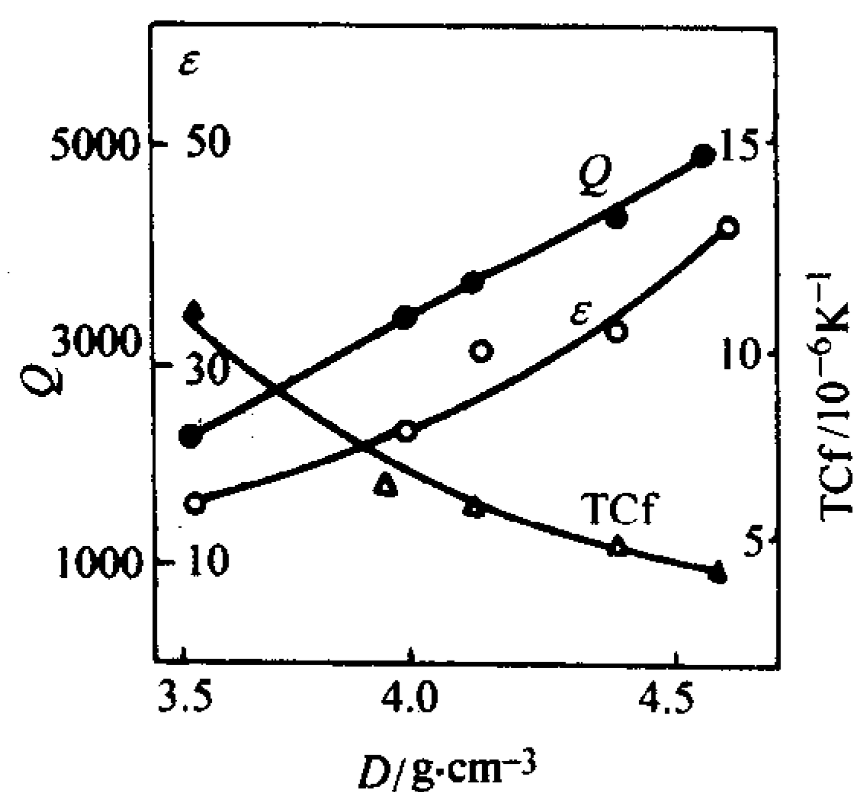


图 3.2-51 密度 D 对 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 的微波介电性质的影响

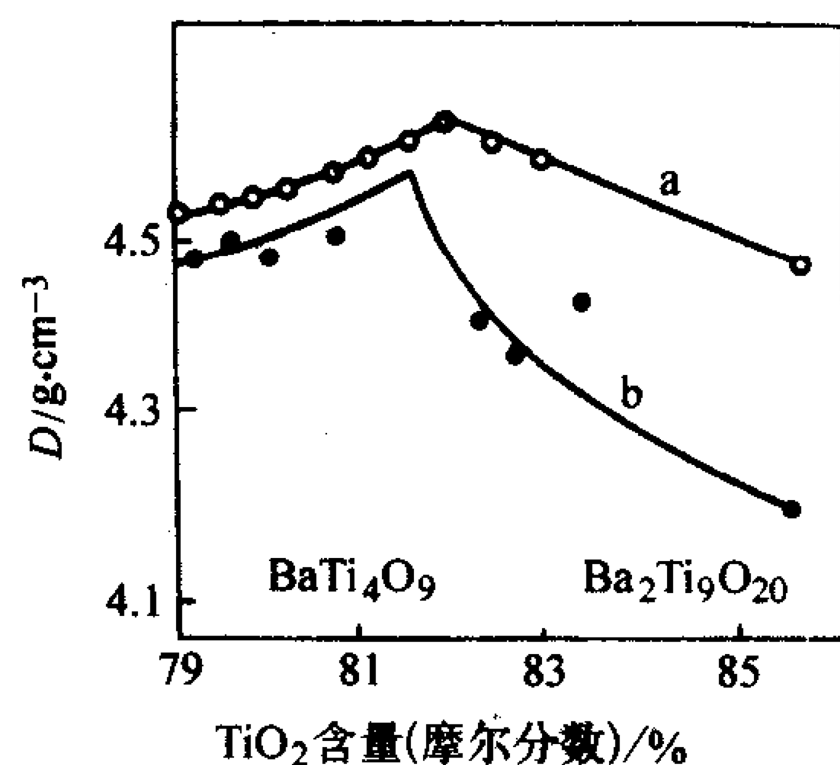


图 3.2-52 组分对热压烧结法（a，1 250℃）和普通烧结法（b，1 350℃）陶瓷密度 D 的影响

表 3.2-36 Q 值与晶粒尺寸的关系

$Ba_2Ti_9O_{20}$ 试样	热处理温度/℃	密度 /g·cm^{-3}	晶粒尺寸/μm	Q 值 (4 GHz)
普通烧结法	1 400，保温 6 h，氧化气氛	4.54	5.3	8 300
热压	1 290，保温 1.5 h	4.6	3.0	5 300
热压	1 300，保温 6 h，氧化气氛	4.6	3.6	6 060
热压	1 350，保温 6 h，氧化气氛	4.6	4.7	6 670
热压	1 400，保温 6 h，氧化气氛	4.6	5.5	7 800

在 BaO-TiO_2 系统中加入适量的 ZrO_2 及其他少量的加入物，可促进烧结，制得密度为 5.4 g/cm^3 的陶瓷材料，比体积电阻为 10^{18} Ω·cm，在 7 GHz 下，ε_r = 37.0，Q = 8 500。这种瓷料 Q 值高的原因是加入物改善了瓷体的烧结状态，并获得较高的密度和较大的晶粒，且晶粒分布均匀。无加入物时仅能获得密度为 5.0 g/cm^3 的烧结体。另外，提高成形压力为正常压力的 3 倍，采用高纯度的原料，也对提高 Q 值起一定作用。

4.3 $A(B_{1/3}B'_{2/3})O_3$ 钙钛矿型陶瓷

在化学式 $A(B_{1/3}B'_{2/3})O_3$ 中，A 为 Ba、Sr，B 为 Mg、Zn、Mn 等，B′为 Nb、Ta，这是一类高 Q 值特征的材料，表 3.2-37 列出了一些材料的介电特性。该类材料是具有钙钛矿型结构的复合化合物，例如 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 和 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$，其他几种材料可参阅表 3.2-38。在这些材料中加入少量的 Mn，可以在较低的温度下烧结成致密的瓷体，同时还可提高它们在高频波段的 Q 值。通常 Mn 的加入量为 1%～2%（摩尔分数），在 10 GHz 波段的性质列于表 3.2-39。Mn 浓度与体积密度的关系如图 3.2-53 所示。

表 3.2-37　$A(B_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 陶瓷特性

材　料	ε_r	Q（7 GHz）	TCf/$10^{-6}K^{-1}$
Ba（Ni，Ta）O_3	23	7 100	－18
Ba（Co，Ta）O_3	25	6 600	－16
Ba（Mg，Ta）O_3	25	10 200	5
Ba（Zn，Ta）O_3	29	10 000	1
Ba（Ca，Ta）O_3	30	3 900	145
Sr（Ni，Ta）O_3	23	3 000	－57
Sr（Co，Ta）O_3	23	2 500	－71
Sr（Mg，Ta）O_3	22	800	－50
Sr（Zn，Ta）O_3	28	3 100	－54
Sr（Ca，Ta）O_3	22	3 900	－91

表 3.2-38　钙钛矿型陶瓷晶格常数、理论密度和烧结温度

化合物	结构	晶格常数		D /g·cm^{-3}	烧结温度 /℃
		a	c		
$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(BMN)	六方	5.716	7.089	6.211	1 550
$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$(BMT)	六方	5.774	7.095	7.637	1 550～1 600
$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(BZN)	立方	4.093		6.515	1 600
$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$(BZT)	立方	5.787	7.087	7.944	1 550
$Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(BMnN)	假立方	4.213		6.337	1 550
$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$(BMnT)	立方	5.814	7.155	7.709	1 600
$Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(SMN)	立方	5.636	6.920	5.376	1 500
$Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(SZN)	六方	5.658	6.928	5.698	1 500

表 3.2-39　钙钛矿型陶瓷的 ε_r、Q 及 TCf

化合物	ε_r	Q	TCf/$10^{-6}K^{-1}$	特征
BMN	32	5 600	33	Mn2%（摩尔分数），9.9 GHz
BMT	25	16 800	4.4	Mn1%（摩尔分数），10.6 GHz
BZN	41	9 150	31	在 N_2 中热处理，9.5 GHz
BZT	30	14 500	0.6	Mn1%（摩尔分数），11.4 GHz
BMnN	39	100	27	Mn1%（摩尔分数），9.3 GHz
BMnT	22	5 100	34	在 N_2 中热处理，11.4 GHz
SMN	33	2 300	－14	Mo2%（摩尔分数），10.3 GHz
SZN	40	4 000	－39	Mo2%（摩尔分数），9.2 GHz

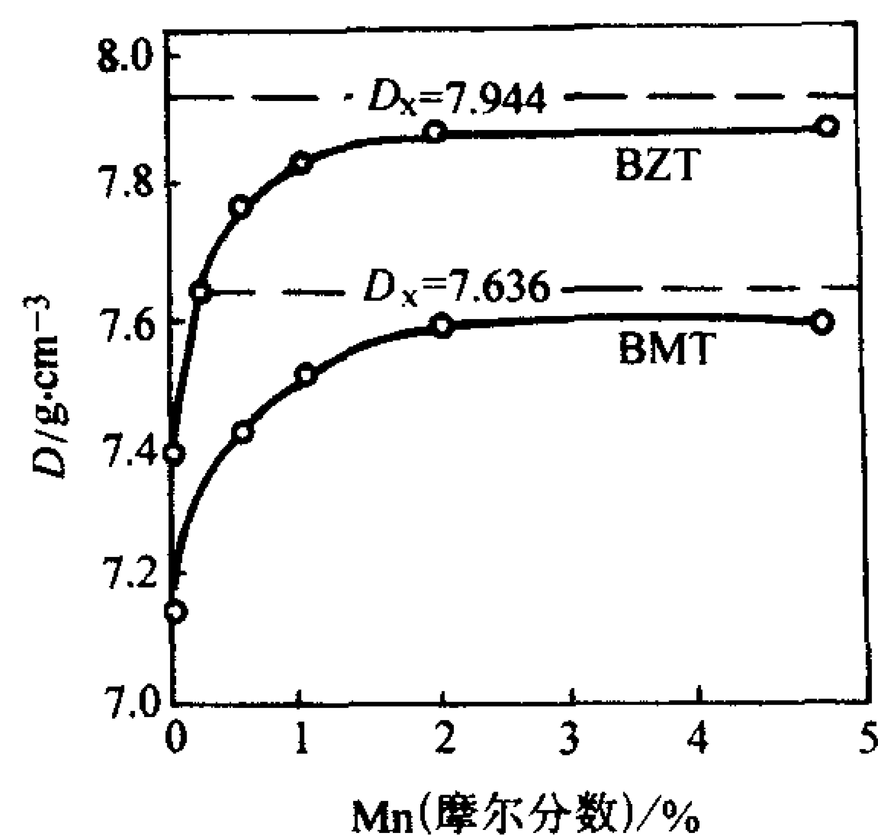


图 3.2-53　体积密度 D 与 Mn 含量的关系
（D_x 为从晶格常数计算的理论密度）

表 3.2-39 中 BZN 和 BMnT 两种瓷料 X 射线衍射图峰很宽，经高温在氮气中热处理，峰变尖锐，也就是说热处理可使结晶更完整，减少晶体中的缺陷。表中还表明，含 Ba 的化合物，TCf 为正；含 Sr 的化合物，TCf 为负。最重要的一点是 BMT 和 BZT 陶瓷，当含有 1%（摩尔分数）Mn 时，在 10 GHz 波段 Q 值超过 10^4，而 ε_r 对 Mn 的加入量不敏感。图 3.2-54 示出 BMT 和 BZT 两种瓷料 Mn 的加入量与 Q 值的关系。Q 值强烈地依赖于 Mn 含量，在 1%（摩尔分数）Mn 时 Q 达最大值。试样的 Q 值与气孔率的关系表示在图 3.2-55，表明 Q 值不仅取决于 Mn 的加入量，而且与烧结条件密切相关。频率温度系数 TCf 与 Mn 加入量的关系示于图 3.2-56，可以看出，调节 Mn 的加入量可控制 TCf 值。

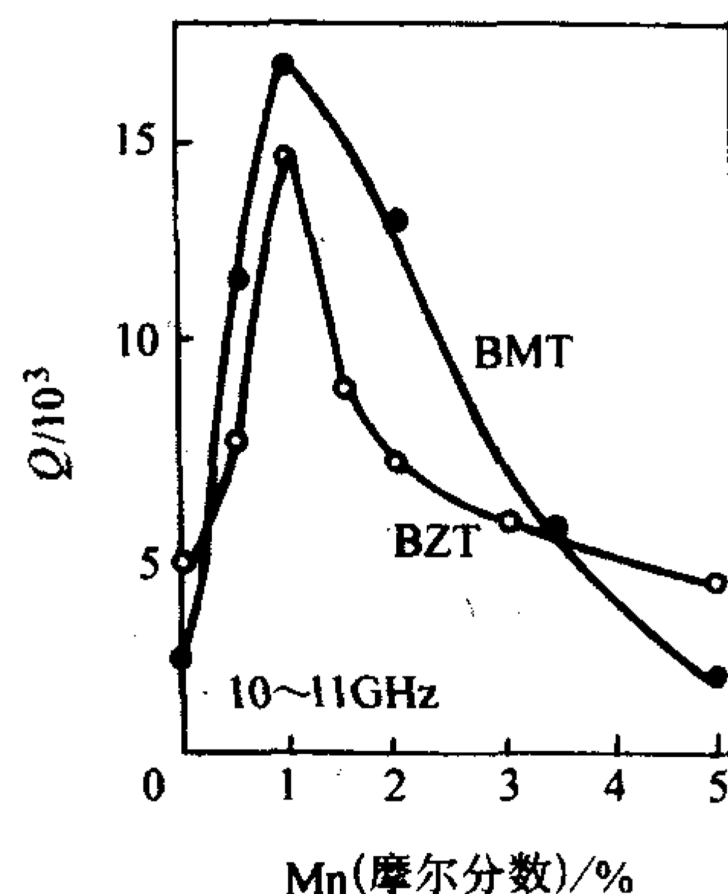


图 3.2-54　Q 与 Mn 含量的关系

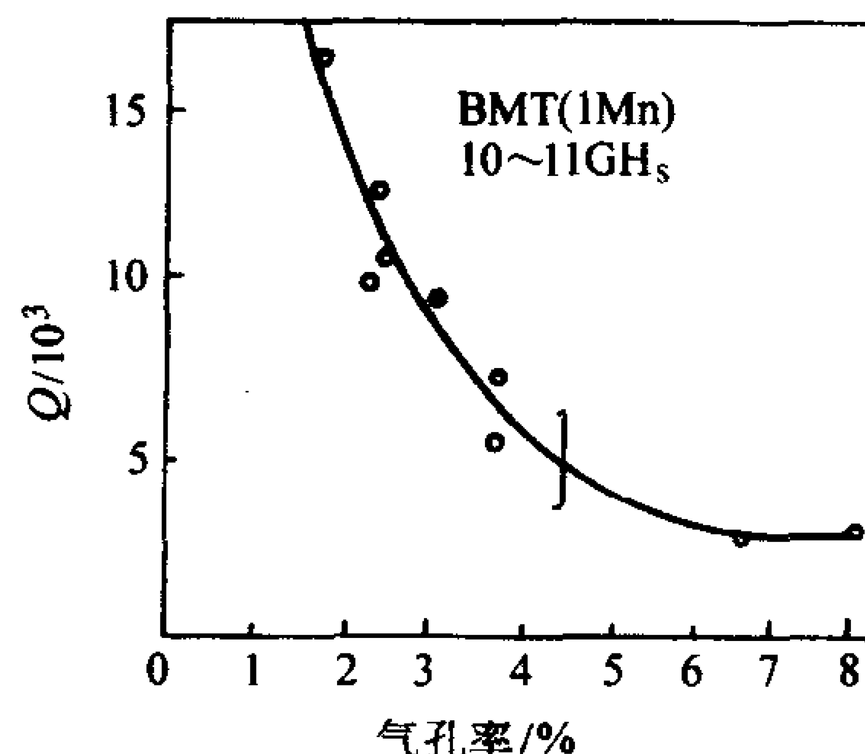


图 3.2-55　Q 与气孔率的关系

该系统瓷料的一个重要特性是高温热处理可大大提高 Q 值。例如，对 BMnT 陶瓷，在 1 200℃氮气中 10 h，Q 值增加 5 倍，即由 1 000 提高到 5 100（在 11.4 GHz）。对其他钙铁矿型的瓷料也发现有类似的情况。这种情况仅限于在 N_2 中，而不是在 O_2 中。这对于提高产品的质量、获得高 Q 值的介

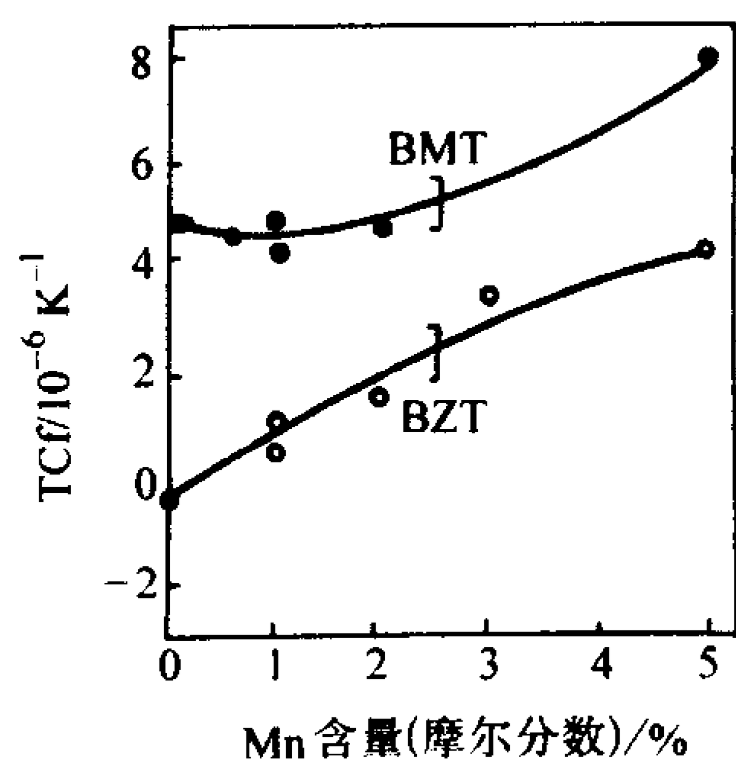


图 3.2-56 TCf 与 Mn 含量的关系

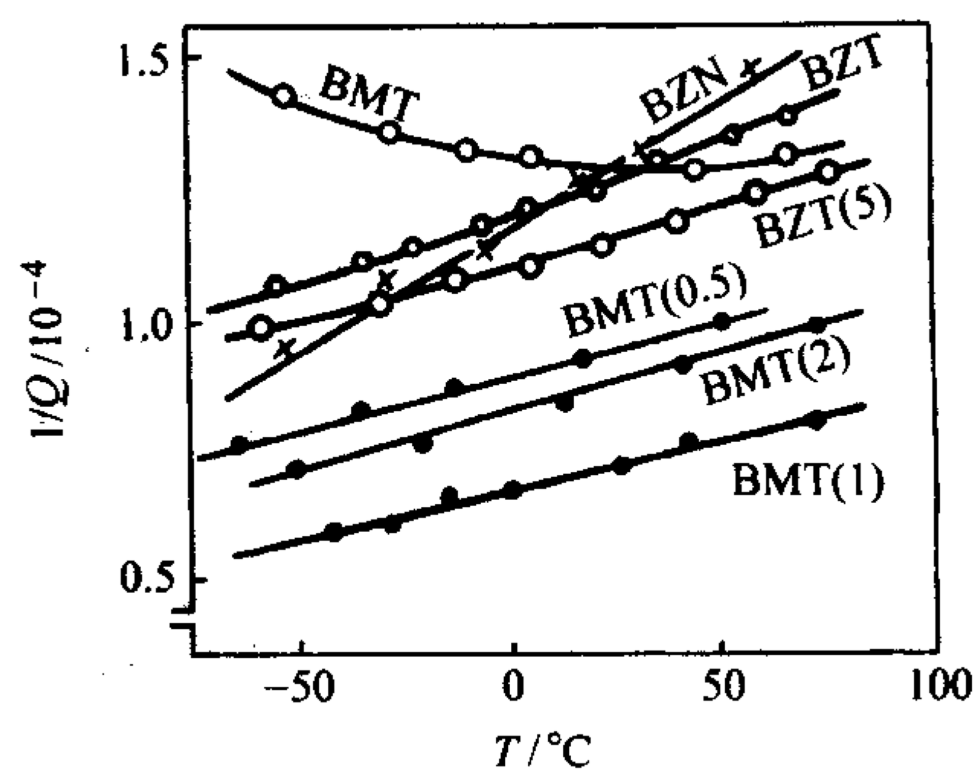


图 3.2-58 1/Q 与温度的关系

质谐振器无疑是非常重要的。热处理能够提高 Q 值的原因，正如前面已经提到的，是由于热处理使晶体进一步完整，减少结构上的缺陷。

BZN 陶瓷加入 La_2O_3 后 Q 值可高达 18 000（在 5 GHz），而加入 Li_2CO_3、$SrCO_3$、Bi_2O_3 等都使 Q 值降低。分析表明，La^{3+} 的加入，使瓷体体积密度增加，晶粒尺寸明显增大，导致 Q 值增加。当 La_2O_3 大于 0.01%（摩尔分数）时，体积密度和晶粒尺寸不再增加，而 Q 值下降。用电子探针检查，发现 La^{3+} 聚集在晶界上形成了异相。

进一步分析认为，在烧结过程中原料带来的微量杂质 Ca、Si 等可促进液相形成。液相润湿固体颗粒，使颗粒间的间隙形成毛细管，在毛细管压力作用下，颗粒发生重排，促进坯体的致密化。通过液相传质和颗粒间的接触压力，加速溶解和淀析过程，使较小的颗粒溶解，较大的颗粒长大，从而促进了晶粒生长。当添加量较少时，可以忽略异相的作用，由于体积密度和晶粒尺寸增加，使 Q 值有明显上升。当添加量超过一定值后，体积密度和晶粒尺寸不再增加，而此时异相作用已不可忽略，所以 Q 值有所下降。当添加量适当时，Q 值呈现峰值。Q 值上升的主要原因是 La 加入使晶粒长大，晶界、晶体缺陷减少。

一般，介质谐振器的 Q 值随着频率的升高而降低，如图 3.2-57 所示。BMT 和 BZT 陶瓷在高频仍能保持较高的 Q 值，甚至在 20 GHz，Q 值仍可超过 6 000，这是一个非常有价值的特性。另一方面，介质谐振器的 Q 值随着温度的降低而升高。Q 的倒数即 $\tan\delta$ 与温度的关系表示在图 3.2-58。可以看出，只有不含 Mn 的 BMT 瓷料例外，它在 −50 ~ +50℃之间，随着温度的升高，Q 值升高。

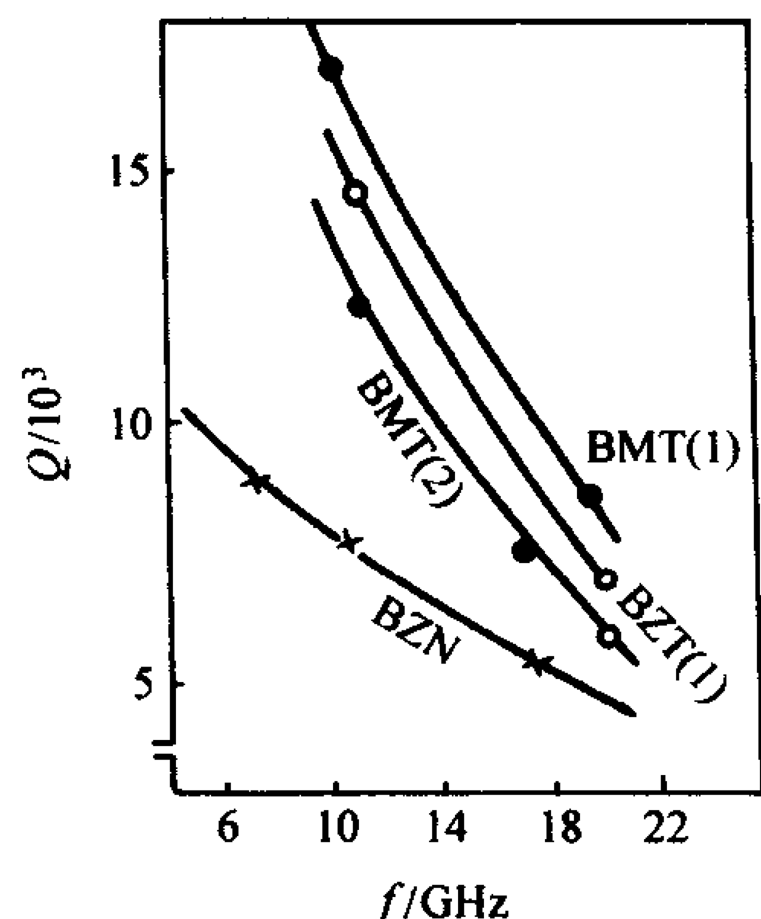


图 3.2-57 Q 与频率的关系

对 BZT 陶瓷烧结工艺的研究结果示于表 3.2-40，从表中看出延长烧结时间可大幅度提高 Q 值。例如，在 1 350℃保温 120 h，可使该种陶瓷在 12 GHz 下的 Q 值由 6 500 提高到 14 000。Q 值的提高与晶粒大小、气孔多少无明显关系。用 X 射线衍射分析发现，Q 值的提高与 Zn、Ta 在陶瓷中的有序结构有关。

表 3.2-40 BZT 陶瓷烧结条件与物理性质的关系

烧结温度/℃	保温时间/h	晶格常数/0.1 nm			密度/g·cm⁻³	介电常数	TCf/10⁻⁶K⁻¹	无载 Q_0（在 12GHz 时）
		a	c	c/a				
1 350	120	5.779	7.108	1.230	7.73	29.5	0±0.5	14 000
1 350	2	5.790	7.003	1.225①	7.75	29.5	0±0.5	6 500
1 550	2	5.787	7.088	1.225①	7.44	28.4	0±0.5	10 000
1 650	2	5.701	7.093	1.225①	7.92	30.2	0±0.5	12 000

① $c/a = (3/2)^{1/2}$，没有发现晶格畸变。

4.4 (Zr, Sn)TiO_4 系陶瓷

该系统陶瓷是钛酸盐介质材料中性能优异、应用较广的一种微波材料，主要应用于 4 ~ 8 GHz 的微波频段。(Zr，Sn)TiO_4 材料介电常数居中，Q 值高，温度稳定性好，其问世解决了窄带谐振器的频率漂移问题，后来更是广泛用于各种介质谐振器和滤波器。

(Zr，Sn) TiO_4 是由 Sn 添加到 $ZrTiO_4$ 中形成的固溶体，其晶体结构与 $ZrTiO_4$ 相同，属 α-PbO_2 结构，斜方晶系，晶格常数为 $a = 0.480\ 6$ nm，$b = 0.544\ 7$ nm，$c = 0.530\ 2$ nm。高温冷却时，$ZrTiO_4$ 将经历两次相转变：一是在 1 125℃高温顺电相至不对称相的转变；另为 845℃不对称相至对称相的转变。ZrO_2-TiO_2-SnO_2 三元系统相图见图 3.2-59，其中阴影范围内表示单相 $Zr_xTi_ySn_zO_4$（$x+y+z=2$）的存在范围。阴影外随位置不同存在 TiO_2、SnO_2、ZrO_2 等相。

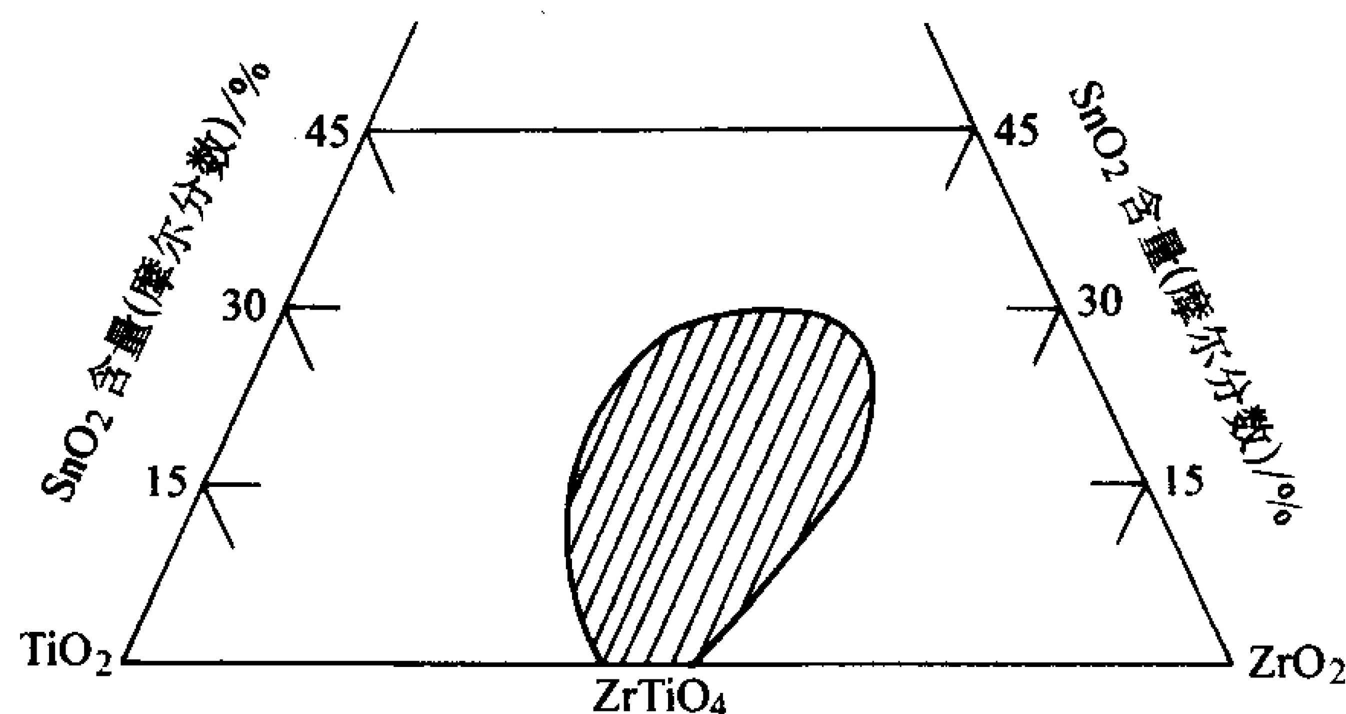


图 3.2-59 ZrO_2-TiO_2-SnO_2 系统固溶体形成范围

(Zr，Sn) TiO_4 材料具有较高的介电常数，而 Sn 离子的引入可以进一步改善 Q 值并使谐振频率的温度系数近于零。(Zr，Sn) TiO_4 系列材料的介电性能列于表 3.2-41。在 $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$（$x = 0 \sim 0.2$）中，随着 Sn 离子对 Zr 离子的取代，Q 值逐渐增大。在 1 ~ 10 GHz 下，$x = 0$ 时，Q 值为

2 000 ~ 5 000；$x = 0.2$ 时，Q 值为 6 000 ~ 10 000。此外，由于 $ZrTiO_4$ 和 $SnTiO_4$ 分别具有正、负温度系数（TCf 分别为 55×10^{-6}/℃和 -250×10^{-8}/℃），形成的固溶体 TCf 值可以调至零。

表 3.2-41（Zr，Sn）TiO_4 系微波陶瓷的介电特性

材料	ε_r	Q	频率 f/GHz	TCf/$10^{-6}K^{-1}$
$ZrTiO_4$	42.4	3 079	8.3	58
$Zr_{0.91}Sn_{0.09}TiO_4$	38.6	3 233	8.7	24
$Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$	38.0	7 000	7	0
$Zr_{0.618}Sn_{0.382}TiO_4$	37.1	10 375	4	—

按传统固相反应法制备（Zr，Sn）TiO_4 系陶瓷时，如果不添加烧结助剂，（Zr，Sn）TiO_4 陶瓷很难达到充分致密化。高的介电常数要求（Zr，Sn）TiO_4 陶瓷应有高的致密度，频率温度系数取决于组成，如果形成第二相，将显著影响 Q 和 TCf 值。因而在（Zr，Sn）TiO_4 中选取适宜的添加剂来促进烧结并保证介质材料的优良性能是十分重要的。

在（Zr，Sn）TiO_4 材料中已进行了 Fe_2O_3、NiO、La_2O_3、ZnO、Nb_2O_5、Ta_2O_5、Sb_2O_3、MgO 等的添加研究。Ni 具有抑制晶粒生长并有利于改善 Q 值的作用；Zn 具有较好的助烧作用，添加 3%（摩尔分数）的 Zn（NO_3）$_2$ 作助剂，可在 1 250℃烧结，介电性能为：$\varepsilon_r = 40.9$，$Qf = 49\ 000$ GHz，$TCf = -2 \times 10^{-6}$/℃；Zn 和 Cu 复合添加也能显著降低烧结温度，1 220℃可达理论密度的 96%，$\varepsilon_r = 38$，$Qf = 50\ 000$ GHz，$TCf = 3 \times 10^{-6}$/℃。ZnO-WO_3 复合添加也取得了很好的研究结果，该复合添加对提高材料致密度和改善 Q 值有明显作用，见图 3.2-60。热处理工艺，可显著减少第二相的存在，有利于改善 Q 值，如在 1 250 ~ 1 275℃范围热处理，Q 值可提高 25%左右。

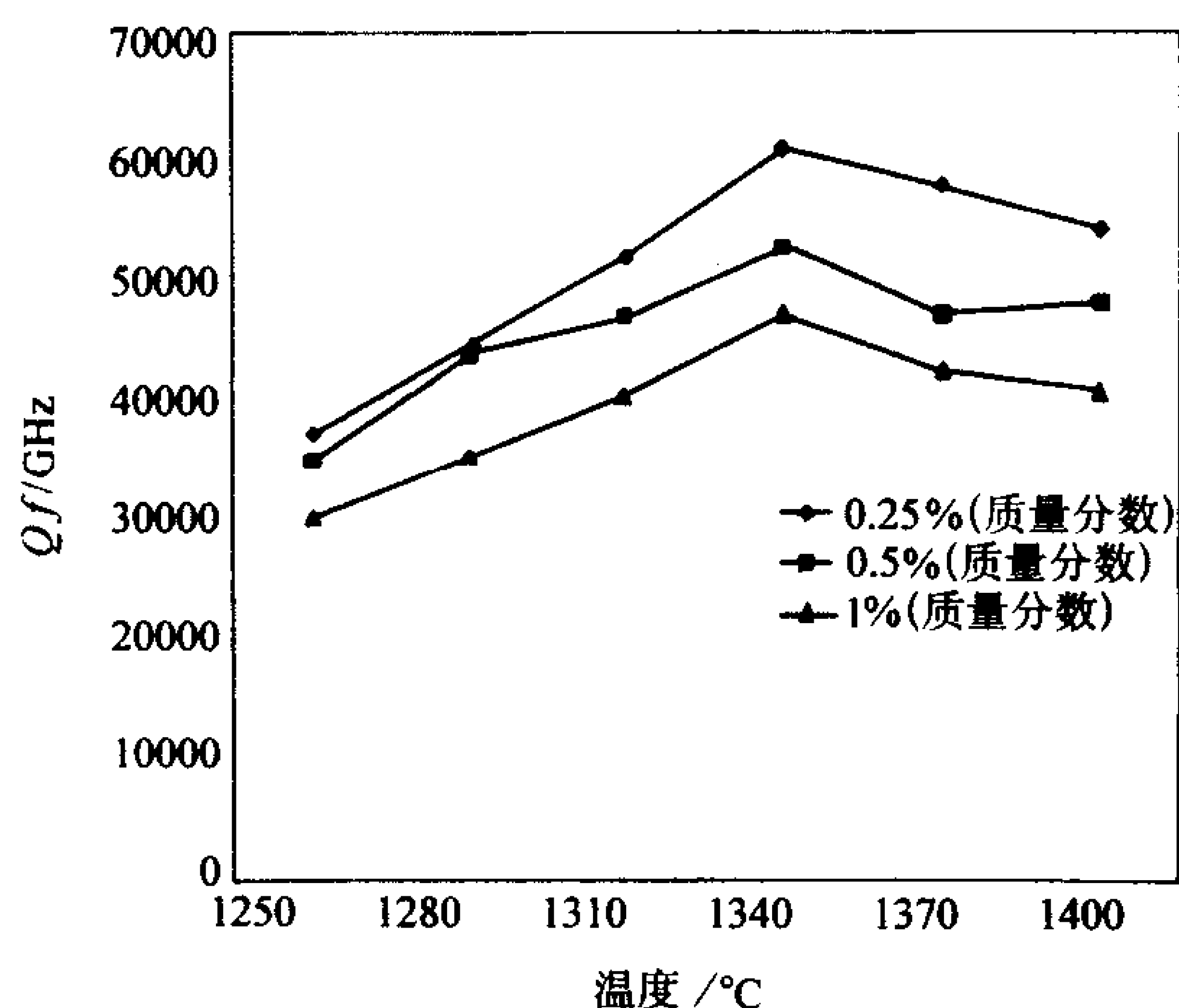


图 3.2-60　ZnO-WO_3 复合添加对 Qf 的影响

4.5　BaO-Ln_2O_3-TiO_2 钨青铜型陶瓷（BLT 系）

BLT 系微波陶瓷基本上都是属于类钙钛矿的钨青铜型晶体结构。主晶相组成通常简写为 BaO·Ln_2O_3·$nTiO_2$（$n = 3$ ~ 5），在此范围内，对于 Ln（Ln 为稀土类元素）= Pr、Sm、Nd 等，都具有相似的晶体结构。对 $n = 4$ 的组成可表示为 $Ba_{6-3x}Ln_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ 或 $Ba_{6-x}Ln_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$，这是该系统中性能较好的一种材料组成。BLT 系微波陶瓷现已得到广泛研究和应用，该系统的主要特点是具有高的介电常数 ε_r，容易获得 $\varepsilon_r \geq 80$，通过适当的掺杂改性可以达到 $\varepsilon_r \geq 90$ ~ 100 范围。在适当的配方与工艺条件下，可以同时获得较高的 Q 值和较低的 TCf 值。该系统典型特性列于表 3.2-42。

表 3.2-42　BaO-Ln_2O_3-TiO_2 系陶瓷的介电特性

组成	烧成温度/℃	ε_r	Q (5 GHz)	TCf /$10^{-6}K^{-1}$	Q_0 实验	Q_0 计算
BaO-La_2O_3-TiO_2	1 370	92	400	380	450	450
BaO-Ce_2O_3-TiO_2	1 330	32	500	9	140	517
BaO-Pr_6O_{11}-TiO_2	1 370	81	1 800	130	600	616
BaO-Nd_2O_3-TiO_2	1 370	83	2 100	70	620	627
BaO-Sm_2O_3-TiO_2	1 370	74	2 400	10	610	639
BaO-Gd_2O_3-TiO_2	1 350	53	200	130	190	345

TiO_2 含量的不同对 BLT 系微波陶瓷性能有显著影响，表 3.2-43 列出了 BaO-Nd_2O_3-TiO_2 系不同 TiO_2 含量与介电性能的关系。

表 3.2-43　BiO-Nd_2O_3-TiO_2 系 TiO_2 含量与介电性能

组成	ε_r	Q（5 GHz）	TCf/$10^{-6}K^{-1}$
BaO-Nd_2O_3-5TiO_2	83	2 100	70
BaO-Nd_2O_3-4TiO_2	84	1 500	96
BaO-Nd_2O_3-TiO_2	45	3 000	70

Ba 位和 Ln 位阳离子均可被相应的离子取代。

1）Ba 位取代　Ba^{2+} 可以被 Li^+、Sr^{2+} 和 Pb^{2+} 等取代，如在 $BaNd_2Ti_4O_{12}$ 材料中添加 Li_2O 可使介电常数 ε_r 得到改善，并使 TCf 从负值变化到正值。用 Sr^{2+} 取代 Ba^{2+}，少量的 Sr^{2+}［5%（摩尔分数）］取代可得到最佳的微波性能。在 Pb^{2+} 取代的研究中得到，Pb^{2+} 的固溶限在 0.3 ~ 0.35%（摩尔分数）之间，在固溶限内随着 Pb^{2+} 含量的增加，介电常数 ε_r 上升，但 Q 值和 TCf 有下降的趋势。

2）Ln 位的取代　在 BLT 陶瓷中，常见的稀土离子主要有 Nd、Sm、Pr、Gd 等，对于不同的离子，保持单相结构存在不同的固溶限，并随着稀土离子半径的下降，其固溶范围变窄，如对应于 $Ba_{6-3x}Ln_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ 材料，不同离子固溶范围的摩尔分数分别为 La $0 < x < 1$、Pr $0 < x < 0.75$、Nd $0 < x < 0.7$、Sm $0.3 < x < 0.7$、Gd $x = 0.5$。同时，随着稀土离子极化率的降低，介电常数有所下降。最为明显的变化是 TCf，从负值变化到正值。在性能优化的研究中，也可以通过稀土间复合离子取代的途径，其目的是通过相互间的性能互补来调整性能参数的兼备性，如 $BaNd_2Ti_4O_{12}$ 相，$\varepsilon_r = 109.5$，$TCf = 180 \times 10^{-6}$/℃，而 BaO·（$Nd_{0.77}Ya_{0.23}$）O_3·4TiO_2 材料，$\varepsilon_r = 76$，$TCf = 40 \times 10^{-6}$/℃。

3）在 $BaNd_2Ti_4O_{12}$ 相中加入 Bi_2O_3 可以显著提高介电常数。当 Bi 含量为 15%（摩尔分数）时，在 1 GHz 测得其 $\varepsilon_r = 99$，$Q_f = 5\ 500$ GHz，$TCf = 15 \times 10^{-6}$/K。在 BaO·（$Nd_{1-y}Ya_y$）O_3·4TiO_2 中，$y = 0.04$ ~ 0.08 范围，可得到 $\varepsilon_r = 89$ ~ 92，$Q_f = 1\ 855$ ~ 6 091 GHz 的性能。在 $y = 0.08$ 附近，TCf 接近于 0，见图 3.2-61。

4）除固溶取代对微波介电性能的影响外，其他添加物对 BLT 系微波陶瓷性能的影响也很明显，如添加 MnO_2、CaO、WO_3、Fe_2O_3 等。如在 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 相添加 MnO_2 后，较显著地改善了 TCf；对 CaO、WO_3、Fe_2O_3 的添加研究发现，除 CaO 外，少量的添加剂在烧结过程中能形成液相，增大烧结密度，提高介电常数，但一般都伴随着 Q 值有所下降。

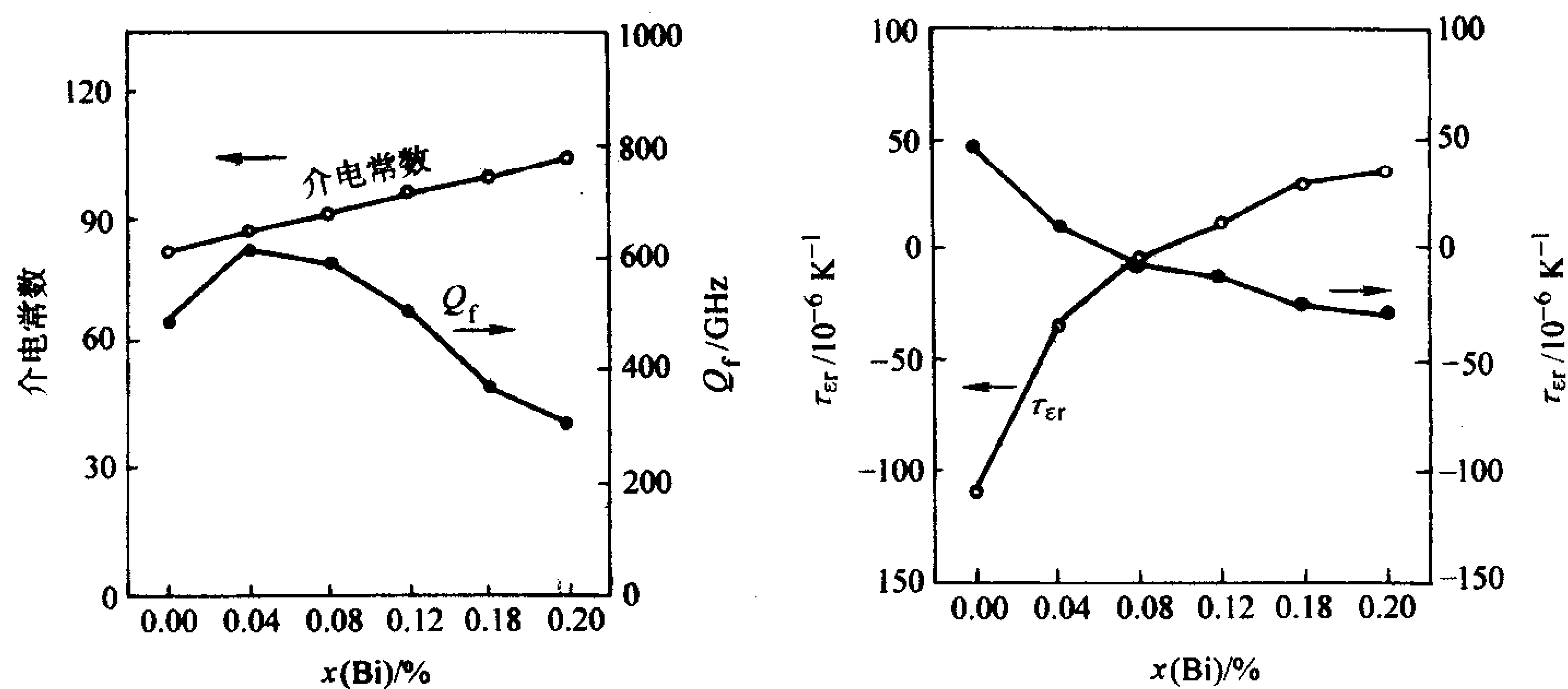


图3.2-61 介电性能随Bi含量的变化

制备工艺对BLT材料介电性能有十分重要的影响，采用共沉淀法或络合法制备出了性能优良的BLT瓷料，合成温度和烧结温度对材料性能的影响最为突出。

4.6 其他系统的微波陶瓷材料

表3.2-44和表3.2-45列出了（BaSr）ZrO_3（BSZ）、$CaZrO_3$、Ca（ZrTi）O_3（CZT）、Sr（ZrTi）O_3（SZT）、（BaSr）（ZrTa）O_3等系统的组成和性能，用少量的Nb、Ta［约1%（摩尔分数）］置换上述系统中的Zr或Ti，可进一步降低介质损耗和介电常数的温度系数。介电常数和介质损耗按CZT<SZT<BSZ的顺序递增，这与离子半径的大小（Ca<Sr<Ba）和晶胞体积的大小顺序是一致的。

表3.2-44 高稳态锆酸盐固溶体的性能

组成（ABO_3型化合物）	Nb_2O_5添加量（摩尔分数）/%	1.6 kHz下 介电常数的温度系数/$10^{-6}K^{-1}$	1.6 kHz下 20℃下 ε_r	1.6 kHz下 tanδ（100℃）/10^{-4}	5 GHz下 介电常数的温度系数/$10^{-6}K^{-1}$	5 GHz下 20℃下 ε_r	5 GHz下 20℃下 tanδ/10^{-4}
$Ba_xSr_{1-x}ZrO_3$							
$x=0.7$	—	+45	39	5	−58	—	—
$x=0.6$	—	−22	38.2	19	—	—	—
$x=0.5$	—	+15	36.8	11	−21.9	—	—
$x=0.45$	—	+5	37.6	40	—	34.8	15
$x=0.46$	—	0	38.1	11	−17.6	34.7	18
$x=0.46$	0.25	−11	30.6	<4	−14.4	31.3	4.7
$x=0.46$	1.0	0	30.6	<4	−23.4	32.3	4.4
$CaZr_xTi_{1-x}O_3$							
$x=0.935$	—	−129	36.7	20	—	—	—
$x=0.96$	—	−59	34.7	95	+4.7	31.5	4.0
$x=0.987$	—	−17	32.9	3	+6.6	30.3	2.5
$x=0.987$	0.25	+23	30.6	340	−12	26.8	6.1
$x=0.987$	1.0	−39	32.9	3	−15.4	26.8	6.2
$SrZr_xTi_{1-x}O_3$							
$x=0.955$	—	0	36.1	<3	−21.1	33.4	7.0
$x=0.055$	0.25	0	37.2	<3	−14.4	33.4	6.2
$x=0.955$	1.0	+20	36.1	<3	−23.7	33.3	4.9
$x=0.965$	—	+32	35.4	12	−30.2	32.7	8.1
$CaZrO_3$	—	+33	32.0	60	—	28.0	7.6
$CaZrO_3$	0.25	+32	31.0	72	−17.2	27.2	5.5
$CaZrO_3$	1.0	+31	30.0	247	−15.7	27.1	6.3

表 3.2-45　高稳定钛锆酸盐固溶体的特性

特性 \ 组成①	CZT	SZT	BSZ	BSZTa	BSZTTa
理论密度（由 X 射线衍射测定）/g·cm^{-3}	4.66	5.45	5.89	5.89	5.65
密度（占理论密度的比例）/%	96.8	98.0	96.5	92.2	95.2
晶粒平均尺寸/μm	7	5	5	5	5
1.6 kHz 下的特性					
介电常数 ε	29.0	34.2	35.4	32.5	34.2
20℃的 tanδ/10^{-4}	2.5	1.5	1.8	1.6	2.6
100℃的 tanδ/10^{-4}	8	34	216	6.2	4.3
平均介电常数温度系数/（-50～+100℃）/$10^{-6}K^{-1}$	-5	+9	+19	-4	+17.8
4 GHz 下的特性					
介电常数 ε	29.0	33.9	35.0	32.3	34.0
20℃的 tanδ/10^{-4}	3.0	6.2	11.3	5.7	6.0
平均介电常数温度系数（0～+60℃）/$10^{-6}K^{-1}$	-23	+30	+25	—	+28

① CZT = $CaZr_{0.985}Ti_{0.015}O_3$，SZT = $SrZr_{0.955}Ti_{0.045}O_3$，BSZ = $Ba_{0.56}Sr_{0.44}ZrO_3$，BSZTa = $Ba_{0.56}Sr_{0.44}Zr_{0.95}Ta_{0.04}O_3$，BSZTTa = $Ba_{0.27}Sr_{0.73}Zr_{0.9625}Ti_{0.027}Ta_{0.01}O_3$。

编写：徐延献（天津大学）

第3章 铁电陶瓷

铁电陶瓷是指一大类具有铁电特性的陶瓷材料，是应用最广泛的功能陶瓷材料。20世纪40年代初期，$BaTiO_3$ 陶瓷的铁电性几乎在美国、日本和前苏联被同时发现。$BaTiO_3$ 陶瓷的发现无论在理论上还是在应用上均具有非常重要的意义，人们从 Ti^{4+}、O^{2-} 等离子的位移开始探讨 $BaTiO_3$ 陶瓷的铁电性，提出了离子位移型铁电体模型，从而促进了一大类含氧八面体型压电、铁电晶体的出现（如 $LiNbO_3$、$LiTaO_3$ 等）。1947年 S.Robert 发现了极化 $BaTiO_3$ 陶瓷具有强的压电效应。1954年 B.Jaffe 等发现锆钛酸铅（PZT）系固溶体在准同型相界附近具有良好的压电、介电性能，使压电陶瓷的应用范围大为扩展，压电器件也从传统的滤波器及换能器扩展到压电变压器、引燃引爆装置、超声延迟线等。

1970年前后，G.H.Haertling 和 C.E.Land 将掺 La 的 PZT（PLZT）经过通氧热压工艺制成透明陶瓷，并发现其双折射和光散射可由外电场控制，使压电陶瓷进入了过去由单晶独占的电光领域。利用电控双折射和电控光散射效应，使铁电陶瓷可以制成各种电光器件，如光阀、光闸、光存储、映像存储显示器、偏光器、光调制器件等。

弛豫型铁电材料的研究始于20世纪70年代初，其高的介电常数及电致伸缩效应引起了工程界的关注，广泛应用于小型片状电容器和电致伸缩器件。1997年，国际上在弛豫型铁电单晶体的研究上取得了突破，成功地生长出接近实用要求的大尺寸 PMN 和 PZN 单晶体，其电致应变达到了1.7%（[001] 方向），机电耦合系数 K_{33} 高达90%，压电常数 d_{33} 达（1 500～2 500）$\times 10^{-12}$ C/N。弛豫型铁电单晶体在制备技术上的突破，为医学超声、水声，以及高应变制动器、高密度储能器和机敏材料系统提供了一种前所未有的材料。

铁电陶瓷所具有的奇特的介电、铁电、热释电、压电性能成为其广泛应用的基础。铁电陶瓷所具有的异常高的介电常数、相对低的介质损耗和优异的频率响应特性，使其成为高比容电容器的最佳介质材料，目前 $BaTiO_3$ 陶瓷已广泛应用于多层陶瓷电容器、厚膜和薄膜电容器等。利用铁电体所拥有的电畴开关和极化反转特性，发展了具有广阔应用前景的铁电薄膜存储器和各种电光器件。经极化处理的铁电陶瓷所表现出优异的压电和热释电性能，据此发展了各种压电陶瓷驱动器、传感器，在现代先进机电系统中有重要的应用前景。

1 铁电体的基本特性

1.1 自发极化与铁电体

凡是在一定温度范围内具有自发极化，且自发极化的方向可因外电场而转向的特性称为铁电性，具有铁电性的晶体称为铁电体。

自发极化是铁电体的一种基本特性，它是指在没有外电场作用时，由于正负电荷中心不重合，导致电偶极子的规则排列而产生的极化。对于具有氧八面体结构的位移型铁电体，自发极化产生于氧八面体中心离子的相对位移，而含氢键铁电体中自发极化源于氢键中质子的有序化。

与感应极化不同，自发极化与晶体结构密切相关，只有属于10种极性点群的晶体才可能有自发极化，这10种极性点群是：1、2、m、2 mm、4、4 mm、3、3 m、6、6 mm。自发极化强度以垂直于极化轴单位面积自发极化电荷量表示，铁电体的自发极化强度在0.1～100 μC/cm^2 之间，表3.3-1列出了一些典型铁电体的自发极化强度，同时也给出了居里温度（即由顺电相向铁电相转变的温度）。

表 3.3-1 一些铁电体的自发极化强度

铁电体	居里温度 T_c/℃	自发极化强度 P_s/μC·cm^{-2}
罗息盐 $NaKC_4H_6\cdot 4H_2O$	23	0.25
磷酸二氢钾 KH_2PO_4（KDP）	-150	4
砷酸二氢钾 KH_2AsO_4	-177	5
磷酸二氘钾 KD_2PO_4	-60	5.5
钛酸钡 $BaTiO_3$	120	26
钛酸铅 $PbTiO_3$	490	75
铌酸钾 $KNbO_3$	415	30
铌酸锂 $LiNbO_3$	1 210	70
钽酸锂 $LiTaO_3$	630	50
锆钛酸铅陶瓷 Pb（$Zr_{1-x}Ti_x$）O_3	约350	>40

具有自发极化的晶体是一个永久带电体，在晶体内部及外部建立电场，电场强度取决于晶体的自发极化强度 P_s。通常，自发极化建立的表面束缚电荷被外来的自由电荷所屏蔽，束缚电荷所建立的电场被抵消。但当温度发生变化时，离子键的键长和键角会发生变化，自发极化强度 P_s 也将发生变化。这时被自发极化束缚在表面的自由电荷层就要发生相应的调整，如释放电荷，在回路中形成电流，这一现象称为热释电效应。具有自发极化的晶体则称为热释电体。

热释电体是具有自发极化的晶体，其自发极化只能出现在晶体的某几个特定晶向上。热释电体的自发极化强度 P_s 很高，晶体已处于高度的极化状态下，因此外电场很难使热释电体的自发极化沿着空间的任意方向定向。但有少数热释电体的自发极化强度矢量却能在外电场的作用下沿着某几个特定的晶向重新定向。这种自发极化能被外场重行定向的热释电体就是铁电体，因此铁电体是热释电体的一个亚族。

1.2 铁电体的分类

目前已经发现具有铁电性的晶体不下千余种，鉴于铁电体分布的广泛性，难于作出对所有铁电体都适用的分类，常用的分类方法各有特点，可以相互补充。现有的铁电体的分类方法主要有以下几种。

1）按结晶化学分类　根据材料成分和结构的某些特征，把铁电材料分为两类，一类是含有氢键的晶体，如酒石酸钾钠 $NaKC_4H_4O_6\cdot 4H_2O$、磷酸二氢钾 KH_2PO_4（简称 KDP）；另一类为双氧化物晶体，如钛酸钡 $BaTiO_3$、铌酸锂 $LiNbO_3$，该类铁电体多数是以氧离子八面体为基本结构单元的，并在氧离子间隙中填充金属阳离子。

2）按极性轴数目分类　可将铁电体分为两类：单轴铁电体，如 $LiNbO_3$、磷酸二氢钾；多轴铁电体，如 $BaTiO_3$。

3）按铁电相变时原子的运动特点分类　一类是位移转变的铁电体，如 $BaTiO_3$、$LiNbO_3$ 等含氧八面体结构的双氧化物；另一类是有序－无序型转变的铁电体，如 KDP、罗息盐

等含氢键的化合物。

4）按铁电体在非铁电相中有无对称中心分类 一类是在非铁电相时无对称中心，具有压电效应的晶体，如KTN（钽铌酸钾）和KDP族的晶体；另一类是在非铁电相时是中心对称的，没有压电效应的晶体，如$BaTiO_3$。

1.3 铁电体的电畴结构

具有自发极化的晶体两端会形成束缚电荷，该束缚电荷层在晶体内部将建立起与极化方向相反的退极化场，使静电能升高，伴随自发极化的建立还将使应变能提高，为了使晶体保持最低能量状态，晶体将分成若干极化方向相同的区域，这些小区域称为电畴，分隔相邻电畴的界面称为畴壁。畴的出现使晶体的静电能和应变能降低，但畴壁的存在引入了畴壁能，总自由能取极小值的条件决定了电畴的稳定构型，即电畴结构。

在铁电体中电畴是不能在空间任意取向的，只能沿着晶体的某几个特定晶向取向。每一种铁电晶体中，铁电畴所允许的晶向取决于该种铁电体原型结构的对称性，即在铁电体的原型结构中与铁电体极化轴等效的轴向。通常，单轴性铁电体的铁电畴形态比较简单，例如硫酸三甘氨酸（TGS）铁电相的自发极化方向平行于 b 轴，因而只存在平行于 b 轴的180°畴和180°畴壁，再如位移型铁电体$LiNbO_3$也只有平行于 c 轴的180°畴和180°畴壁。多轴性铁电体的畴结构形态比较复杂，例如$BaTiO_3$在室温下为四方结构，4 mm点群，其自发极化轴为 c 轴或［$00\bar{1}$］方向。$BaTiO_3$的四方铁电相是由高温下的立方非铁电相原型m3m点群退化而成。在m3m点群中与［001］和［$00\bar{1}$］等效的晶向尚有［010］、［$0\bar{1}0$］和［100］、［$\bar{1}00$］等，这些晶向在立方非铁电相退化为四方铁电相时，也是自发极化可能出现的轴向，因此也是四方钛酸钡铁电相中电畴的可能取向。这样，在室温下，$BaTiO_3$晶体中的电畴只有两类：相邻电畴的自发极化方向反平行的180°电畴和相互垂直的90°电畴，如图3.3-1所示。反平行电畴之间的界面称为180°畴壁，而相互垂直的电畴之间的界面则为90°畴壁。在低温下，$BaTiO_3$的正交铁电相中，除了180°畴外，还有60°畴和120°畴，在$BaTiO_3$的三方铁电相中，则有71°畴和109°畴。

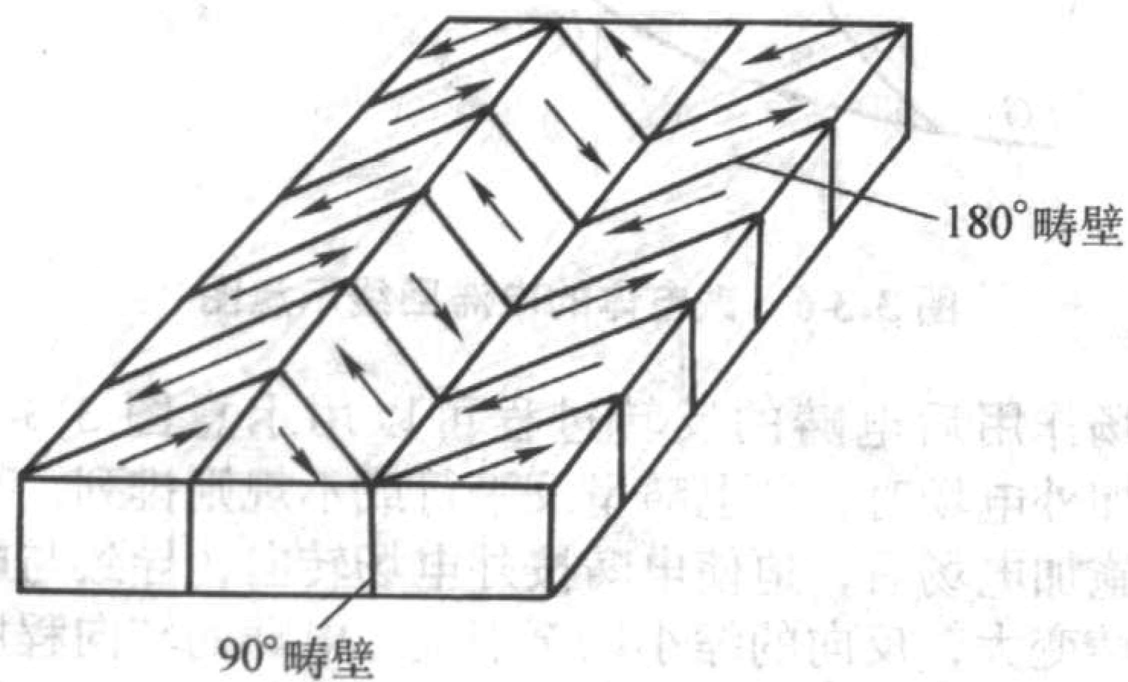


图3.3-1 铁电畴示意图（显示反平行的180°电畴和相互垂直的90°电畴）

铁电晶体的畴结构还要受晶体自发应变的制约。在铁电体中，随着自发极化的建立，晶体将沿着自发极化的方向伸长，并在垂直自发极化的方向收缩。这种应变同样是在外电场和外应力都不存在时出现的，因此称为自发应变。显然，在铁电晶体中，分隔相邻电畴的电畴壁不能任意取向，畴壁的取向必须保证相邻电畴在畴壁平面内各方向上所产生的自发应变能够相容，否则晶体在畴壁区域内就会出现非常大的内应力。

电畴壁的内部结构比较复杂，其厚度一般很薄，只有几个晶胞厚度，如$BaTiO_3$晶体中的180°畴壁约只有0.5～2 nm，相当于1～5个晶胞厚度。90°畴壁上的晶胞要发生反常的应变，其厚度稍大，约为5～10 nm，相当于10～20个晶胞厚度。畴壁能来源于相邻电畴的静电相互作用能和弹性应变能。

铁电体的畴结构是相当复杂的，各种类型的电畴常常同时存在，在复杂的畴结构中，相邻电畴的自发极化矢量往往是首尾相连的，以保持畴壁界面上自发极化强度矢量的连续性，即相邻两个电畴自发极化强度垂直于畴壁的分量应该相等，否则，由于极化的不连续，在畴壁上便有自由电荷集聚。但在特殊的条件下也会出现首－首相接和尾－尾相接的对接电畴。

实际晶体中的畴结构取决于一系列复杂的因素，如晶体的对称性、晶体中的杂质和缺陷、晶体的电导率、晶体的弹性等，而铁电陶瓷的电畴结构还受元素掺杂、烧成工艺、晶粒尺寸等因素影响。电畴结构与材料的铁电性质密切相关，且取决于材料组成和工艺条件，因此观察和研究电畴结构是铁电材料研究中最重要的研究内容之一。通常有很多实验方法可以用来观察电畴结构，如化学腐蚀法、带电粉末沉淀法、液晶法等间接观察法，这些方法必须先将试样表面进行物理或化学处理，使其显现电畴结构，然后用光学或电子显微镜进行观察，图3.3-2和图3.3-3分别是实际$BaTiO_3$陶瓷和PMN－PT单晶体表面腐蚀后在扫描电镜和光学显微下观察的电畴结构。图3.3-4为PZN－4.5PT单晶体沿［001］和［111］方向极化前后的在光学显微镜下的电畴结构。



图3.3-2 $BaTiO_3$陶瓷中的电畴

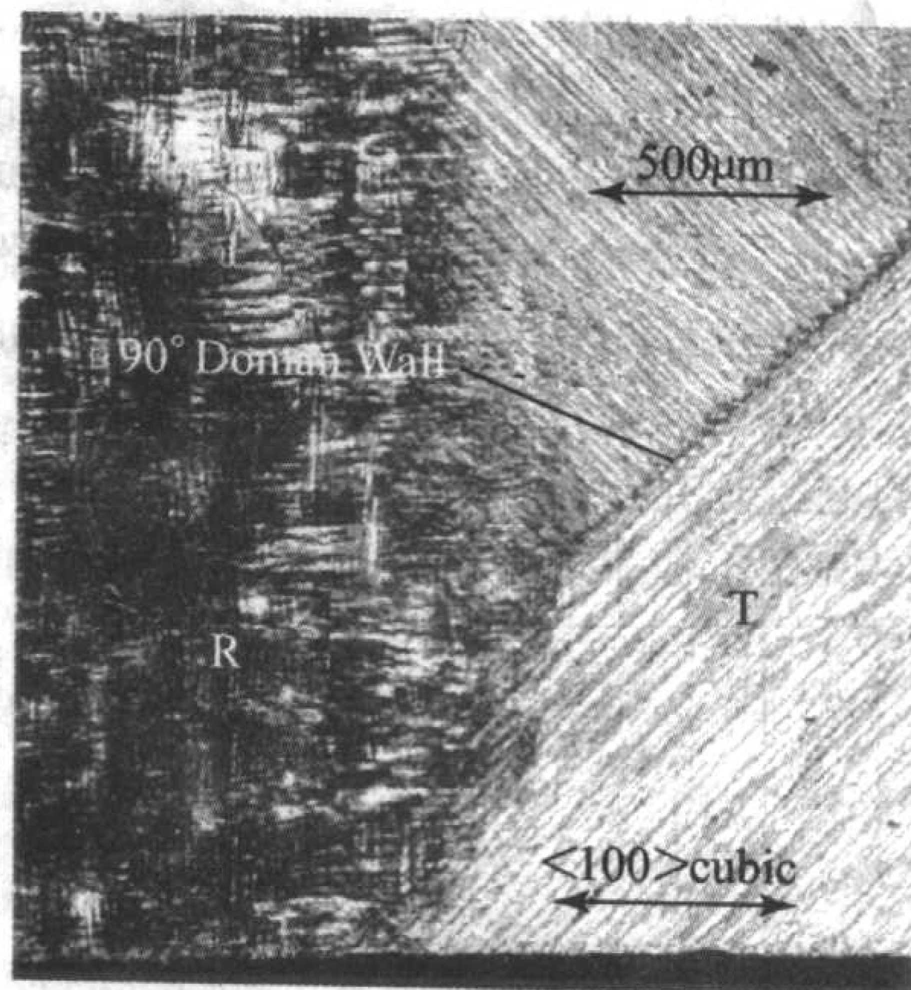
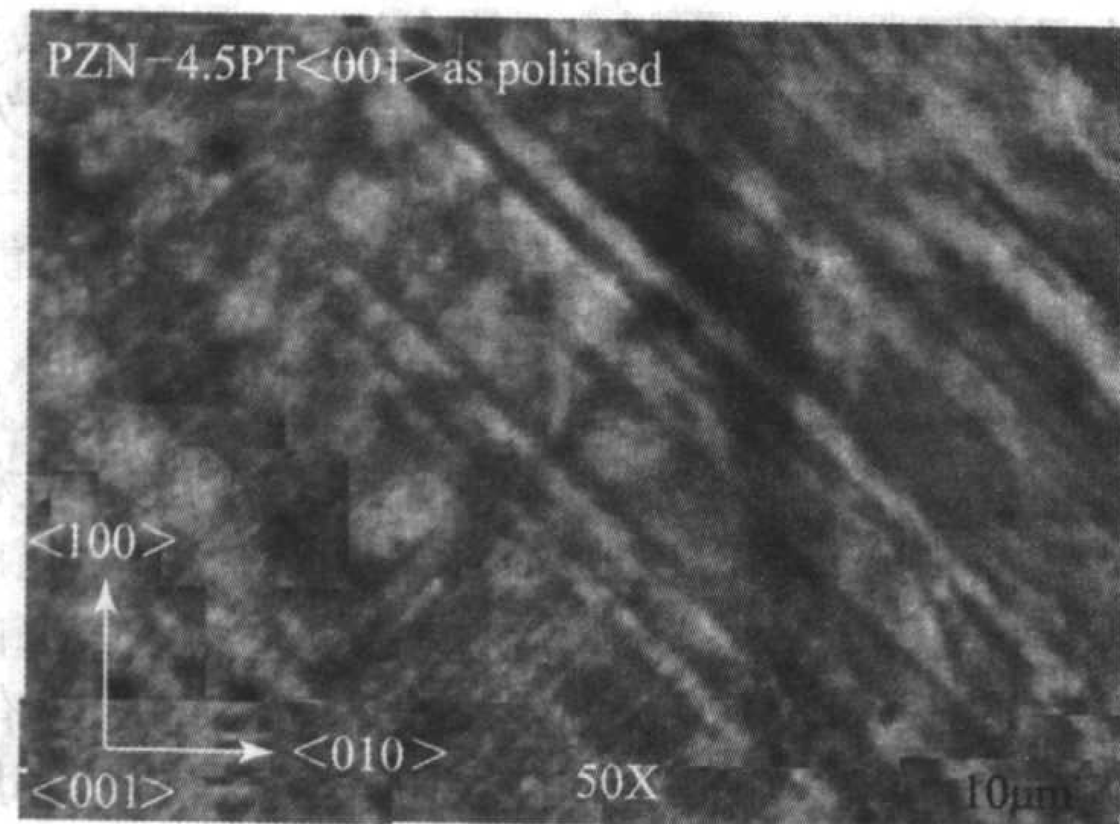
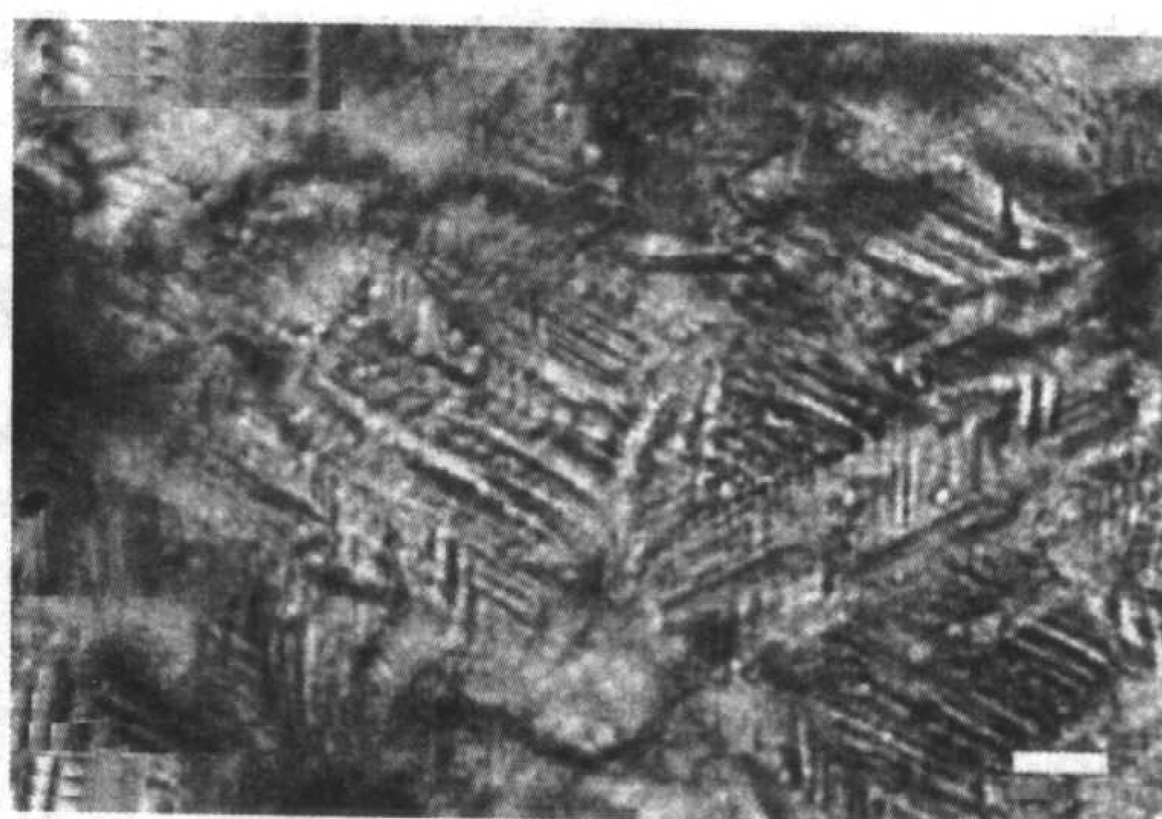


图3.3-3 PMN－PT单晶体中的电畴

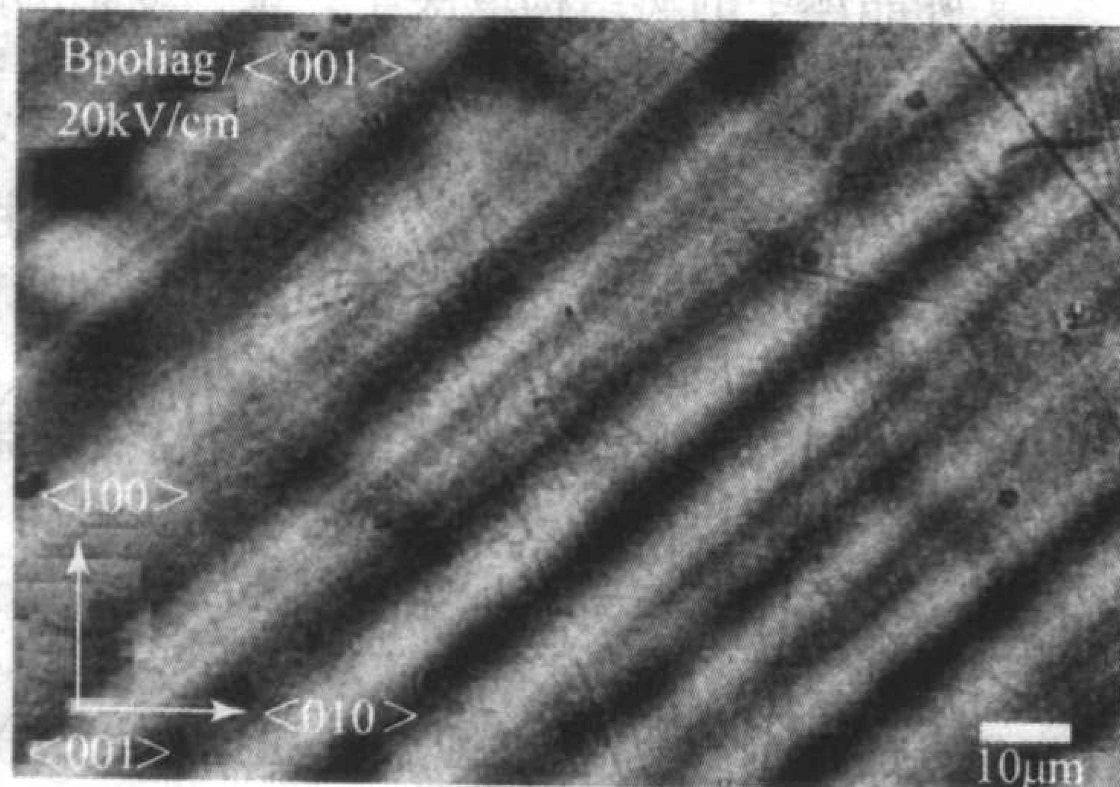
随着电子显微技术的发展，采用透射电镜（TEM）可以直接观察电畴结构，甚至可在电场和温度变化下直接观察畴结构的变化。例如目前利用高分辨透射电镜（HRTEM）已能对$BaTiO_3$晶体90°畴壁进行定量测定。扫描力显微镜（SFM）



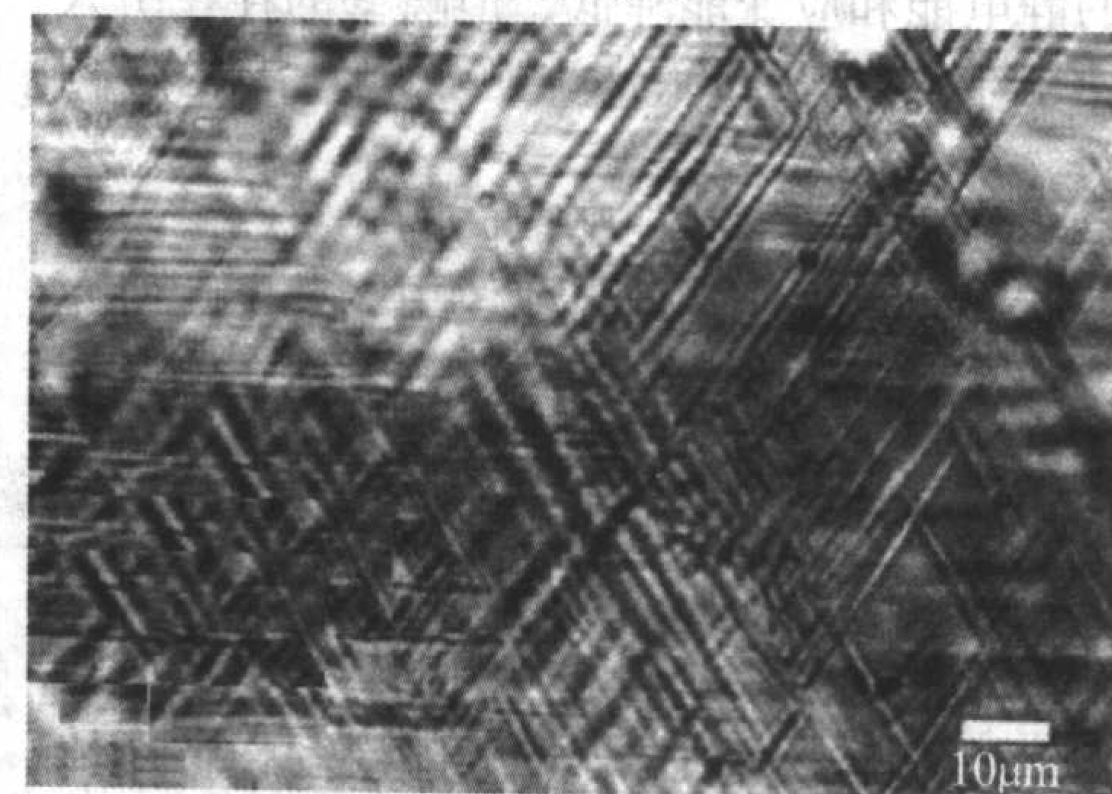
(a) [001] 取向极化前



(b) [111] 取向极化前



(c) [001] 取向极化后



(d) [111] 取向极化后

图 3.3-4 PZT-4.5PT 单晶的电畴结构

和扫描探针显微镜（SPM）的分辨率可至 30 nm，是研究铁电薄膜微畴结构的有力手段，例如利用这两种显微镜已能对纳米尺度畴的写入和读出进行描述，非接触式原子力显微镜（AFM）也可以清楚地观察到铁电畴的精细结构。利用原子力显微镜和铁电测试仪构成的联动系统，可以原位观测铁电薄膜单畴的极化反转特性。

1.4 极化反转与电滞回线

铁电晶体通常是多畴结构，但当施加一足够强的电场后，可以驱使电畴中的极化强度沿电场方向反转，最终形成单畴结构。极化反转是铁电体的基本特性，这一动力学过程取决于温度和电场强度。极化反转过程可以通过测试极化强度与场强的滞后关系，即电滞回线进行观测，观测电滞回线仍然是目前鉴别铁电体的常用方法。

测量电滞回线的基本电路是如图 3.3-5 所示的 Sawyer-Tower 回路。从电路的基本原理讲，它可以测量两个相互关联的函数，把它们随着时间的变化关系在示波器上显示出来。比如，在铁电试样上施加一个交变电压 V，加在示波器垂直偏转板上的电压正比于铁电试样的极化强度 P，加在水平偏转板上的电压正比于加在铁电试样上的电场 E，电场每变化一个周期便在示波器上显示如图 3.3-6 的电滞回线。

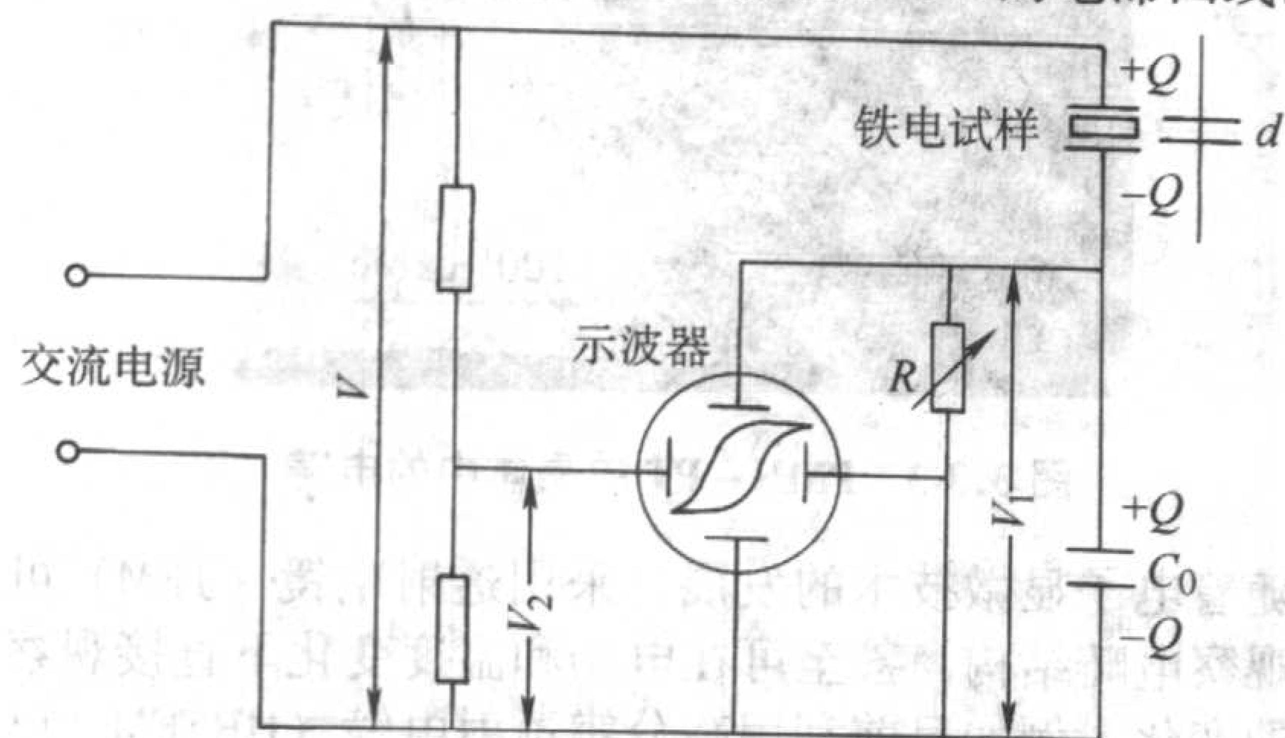


图 3.3-5 电滞回线测量原理图（S-T 回路）

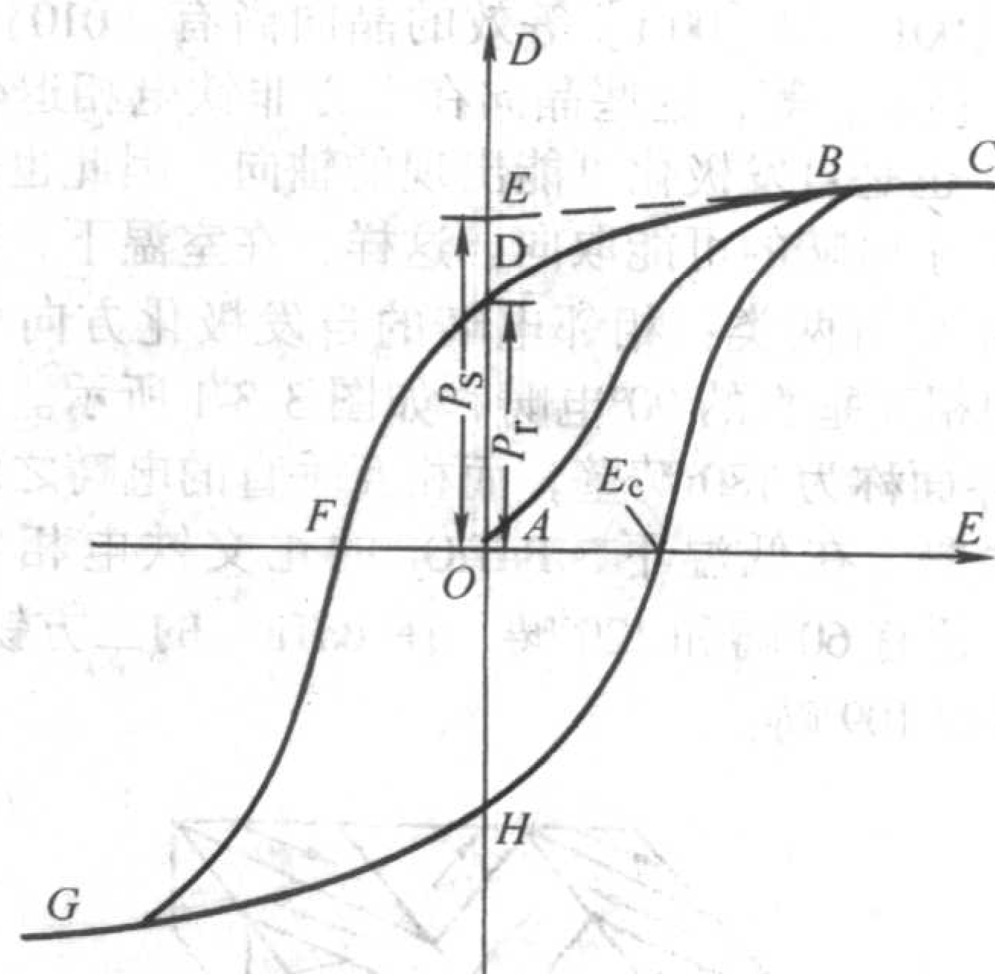


图 3.3-6 铁电体的电滞回线示意图

电场作用后电畴的反转过程可以用示意图 3.3-7 来说明。未加外电场时，铁电畴呈反平行或不规则排列，总电矩为零。施加电场后，迫使电畴按外电场转向，导致与电场同向的电畴变大，反向的缩小以至消失。电畴的转向程度都随着电场强度的增大而提高，待电场达到饱和场强时，铁电体呈单畴状态，其极化强度也趋于饱和，该线性部分外推至外电场为零时，纵轴上的截距称为饱和极化强度 P_s（即每个电畴的自发极化强度）。电场减小时，极化强度 P 随之降低，在 $E=0$ 时，铁电体具有剩余极化强度 P_r；当电场反向达矫顽场强 E_c 时，剩余极化全部消失，反向电场 E 继续增大，极化强度 P 也反向，而形成图 3.3-6 所示的电滞回线。

电滞回线是铁电体的重要物理特征之一，也是判别铁电性的一个重要标志。描述电滞回线最重要的参数是电场等于零时的自发极化强度 P_s 和使极化反转的矫顽场强 E_c。例如 $BaTiO_3$ 在室温下的自发极化强度 $P_s=26\ \mu C/cm^2$，矫顽电场 $E_c=1.5\ kV/cm$。

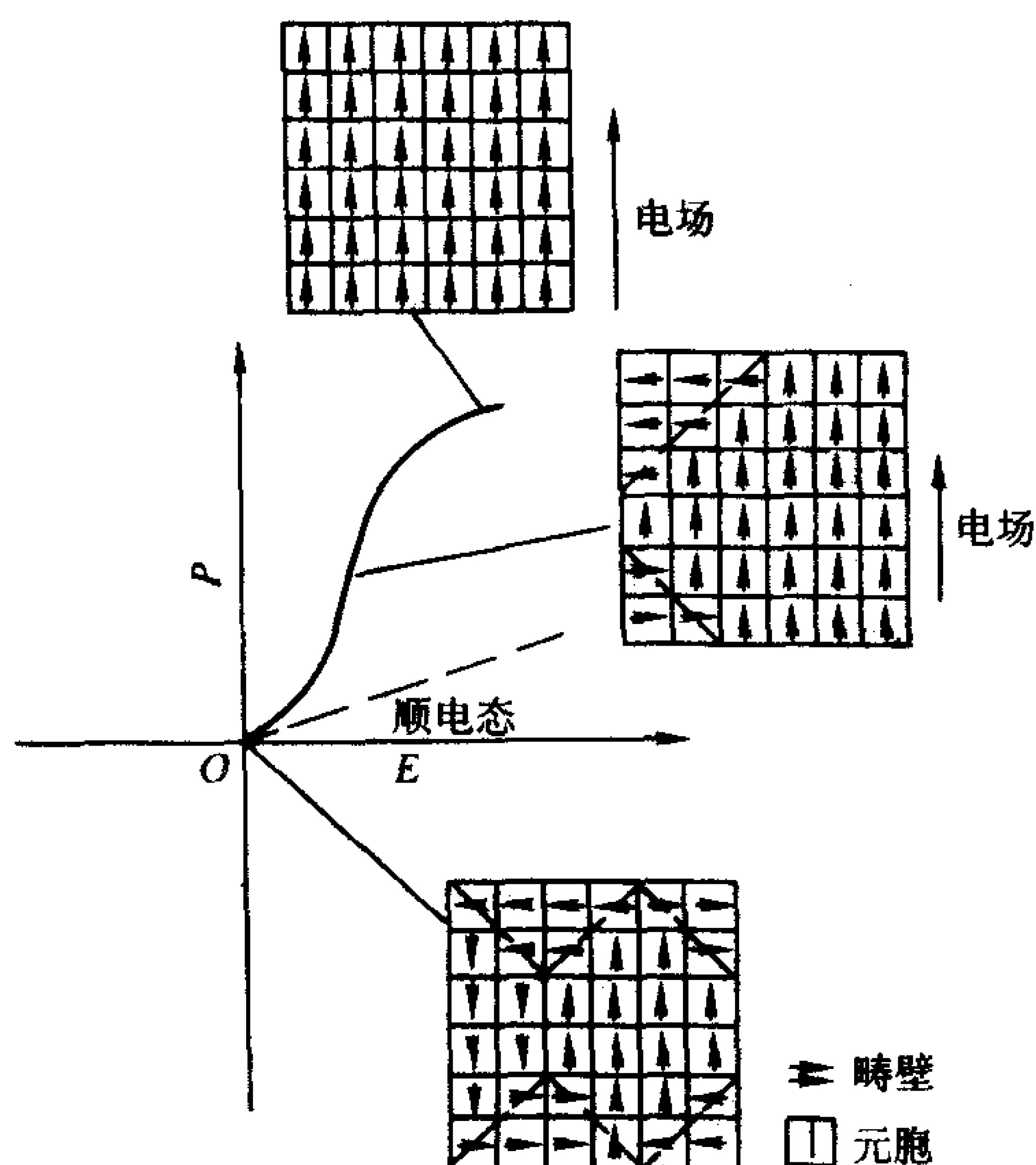


图 3.3-7 电场作用下电畴运动示意图

从电滞回线的形态可以判断材料的铁电特性，图 3.3-8 为几种典型材料的电滞回线。图 3.3-8a 为处于顺电态的 $BaTiO_3$，因为顺电相无自发极化强度，不存在电畴，所以 $P-E$呈现线性关系。图 3.3-8b 为软性 Pb（Zr，Ti）O_3（简写为 PZT）陶瓷的电滞回线，$P-E$ 呈现典型的非线性关系，是典型的铁电体。图 3.3-8c 是 PLZT 8.6/65/35 铁电陶瓷的 $P-E$ 关系，矫顽场非常小，表现出典型弛豫铁电体的特征。图 3.3-8d 表现为双电滞回线，说明 PZST 陶瓷为反铁电体。

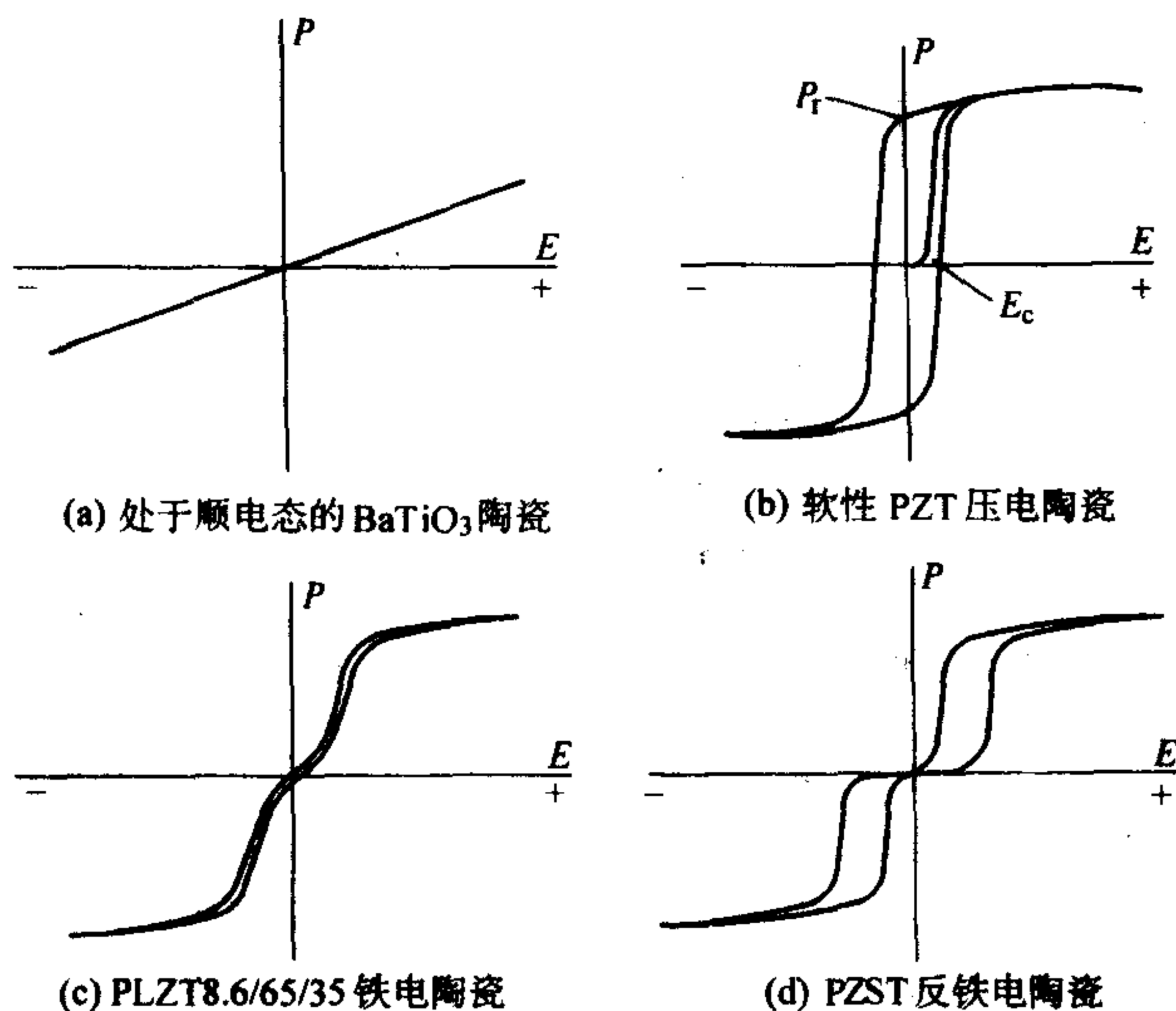


图 3.3-8 几种典型铁电材料的 $P-E$ 曲线

从铁电体的电滞回线除能判断材料的铁电特性以及确定铁电体的主要性能参数外，还能提供许多有用的信息，比如，对于同组分铁电陶瓷，矫顽场强与晶粒尺寸有关，细晶材料呈现高的矫顽场强，随着晶粒尺寸增大，矫顽场强降低。电滞回线的方形度越高，说明材料组成和结构越均匀，如图 3.3-9 为 $BaTiO_3$ 单晶和陶瓷的电滞回线，可见单晶体的剩余极化强度和回线的方形度都比多晶陶瓷高，说明单晶的结构和组成比陶瓷更均匀。

另外，电滞回线的形态还受温度、频率等测试条件的影响，如图 3.3-10 为不同温度测试的 $BaTiO_3$ 陶瓷的电滞回线，随着测试温度的升高，矫顽电场逐渐减小，当温度高于 T_c 时材料变为顺电相，$P-E$ 成为线性关系。

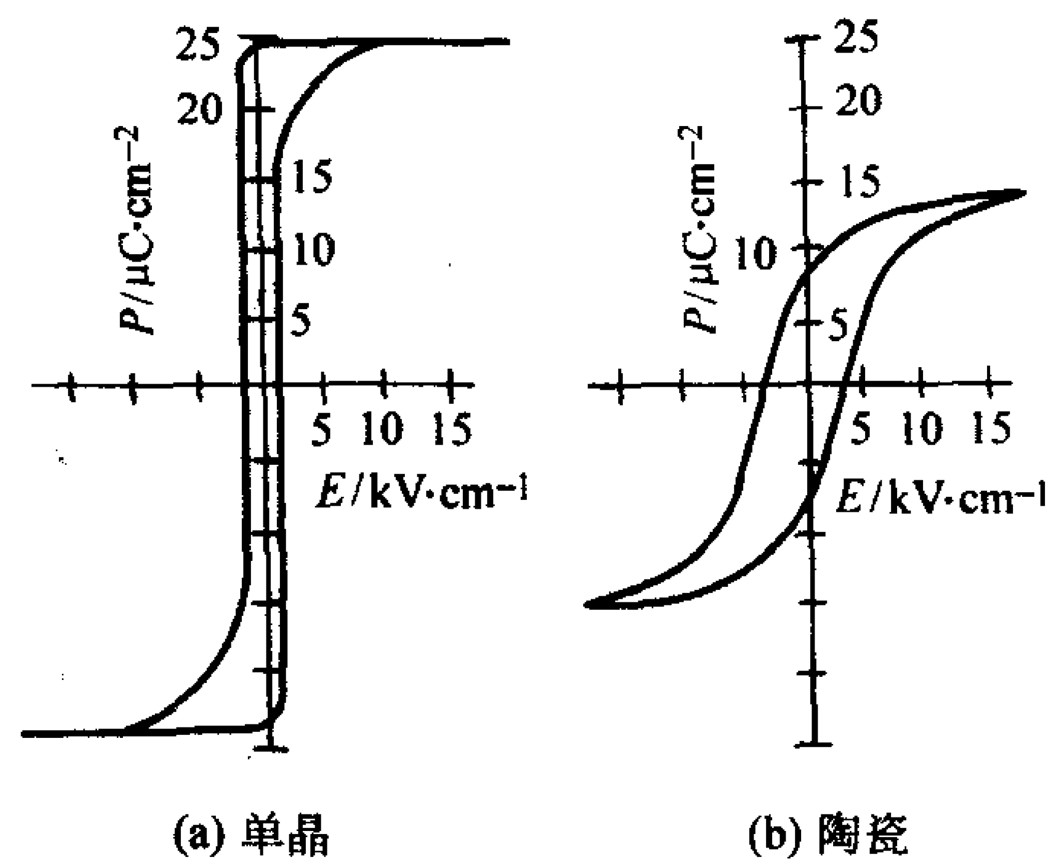


图 3.3-9 $BaTiO_3$ 单晶和陶瓷的电滞回线

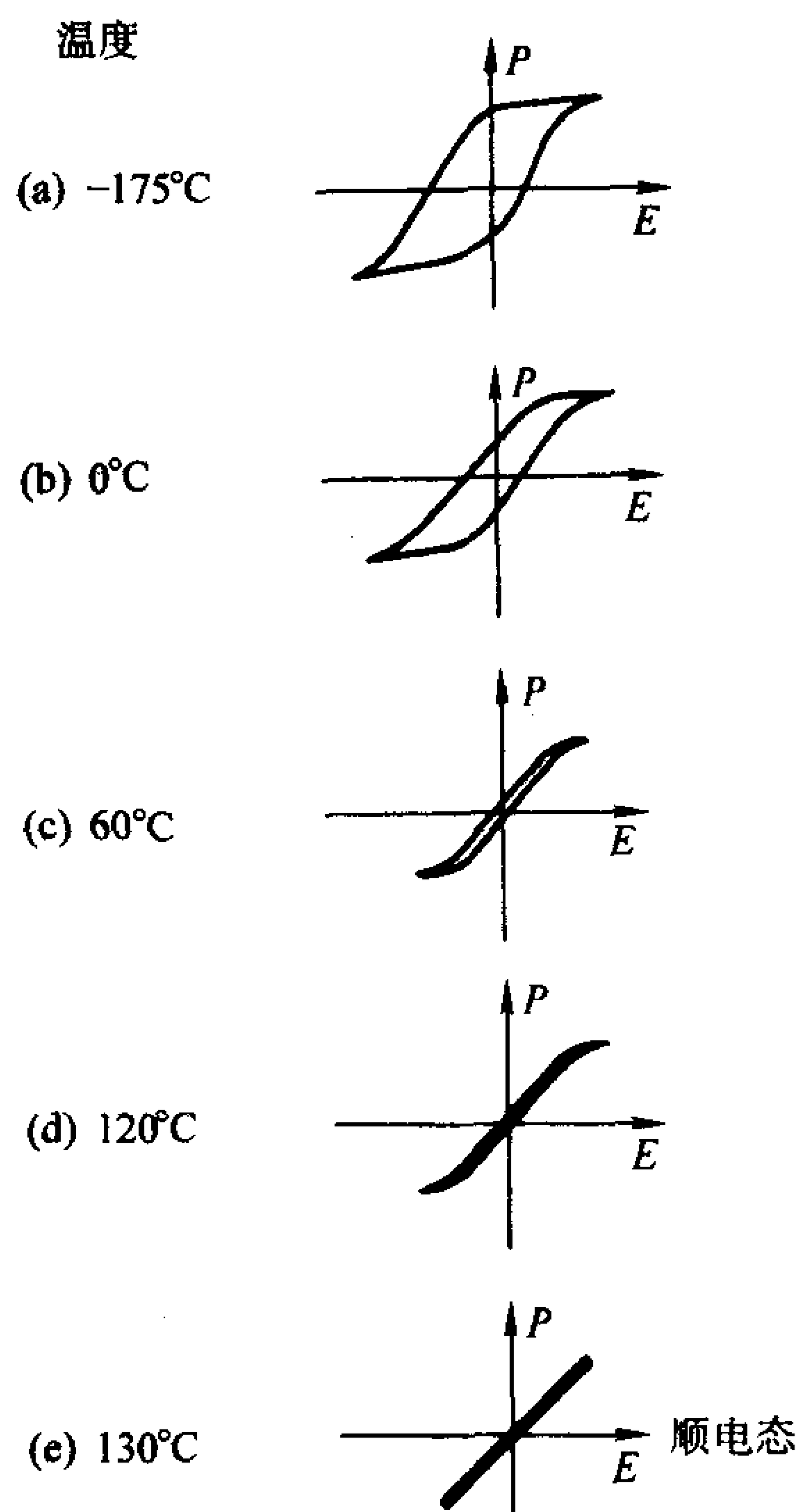


图 3.3-10 $BaTiO_3$ 陶瓷的电滞回线随着温度变化趋势

图 3.3-11 为不同测试频率下 SBT 铁电薄膜的电滞回线，显示随测试频率提高，矫顽场强和剩余极化强度都增大。

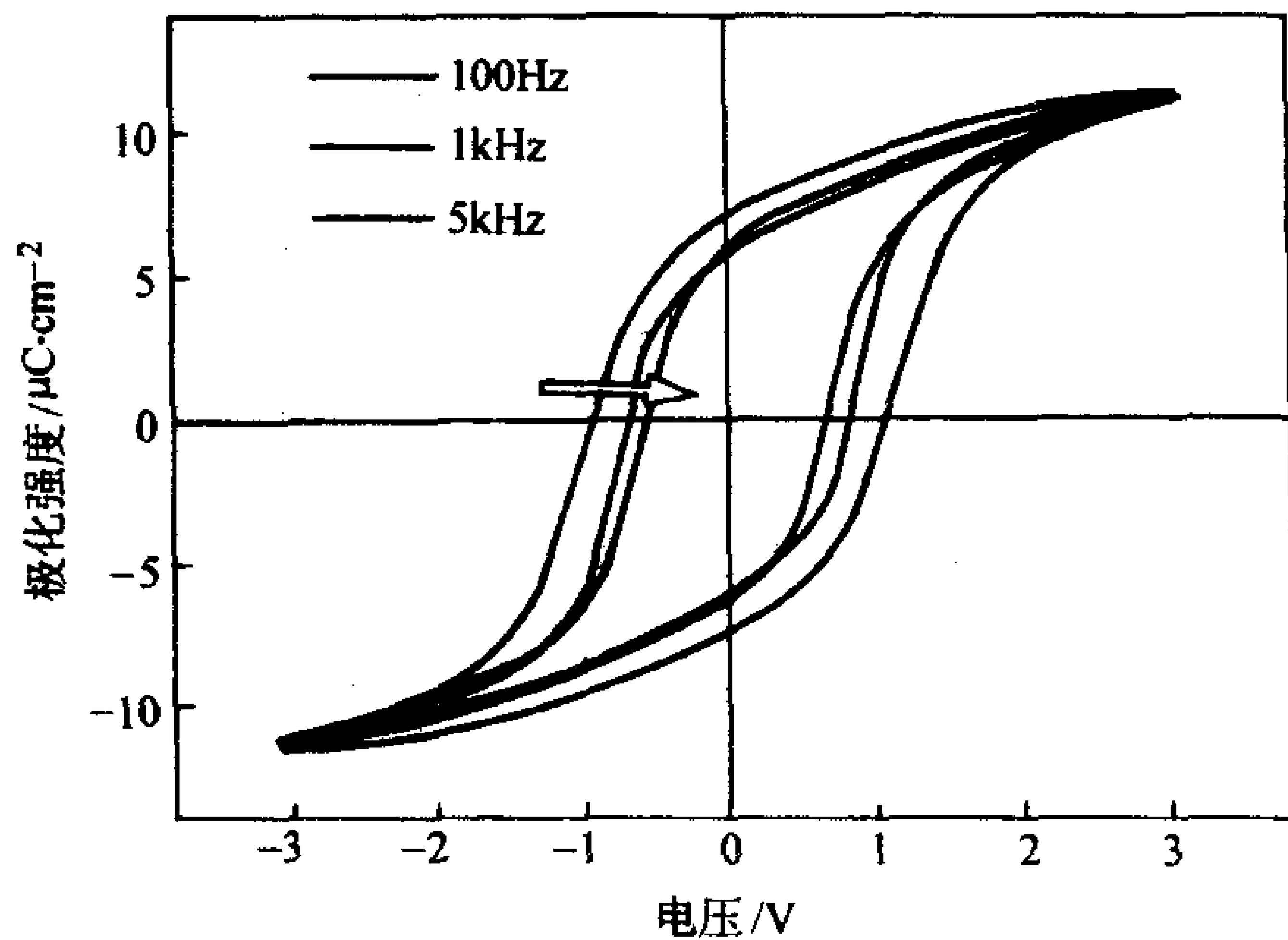
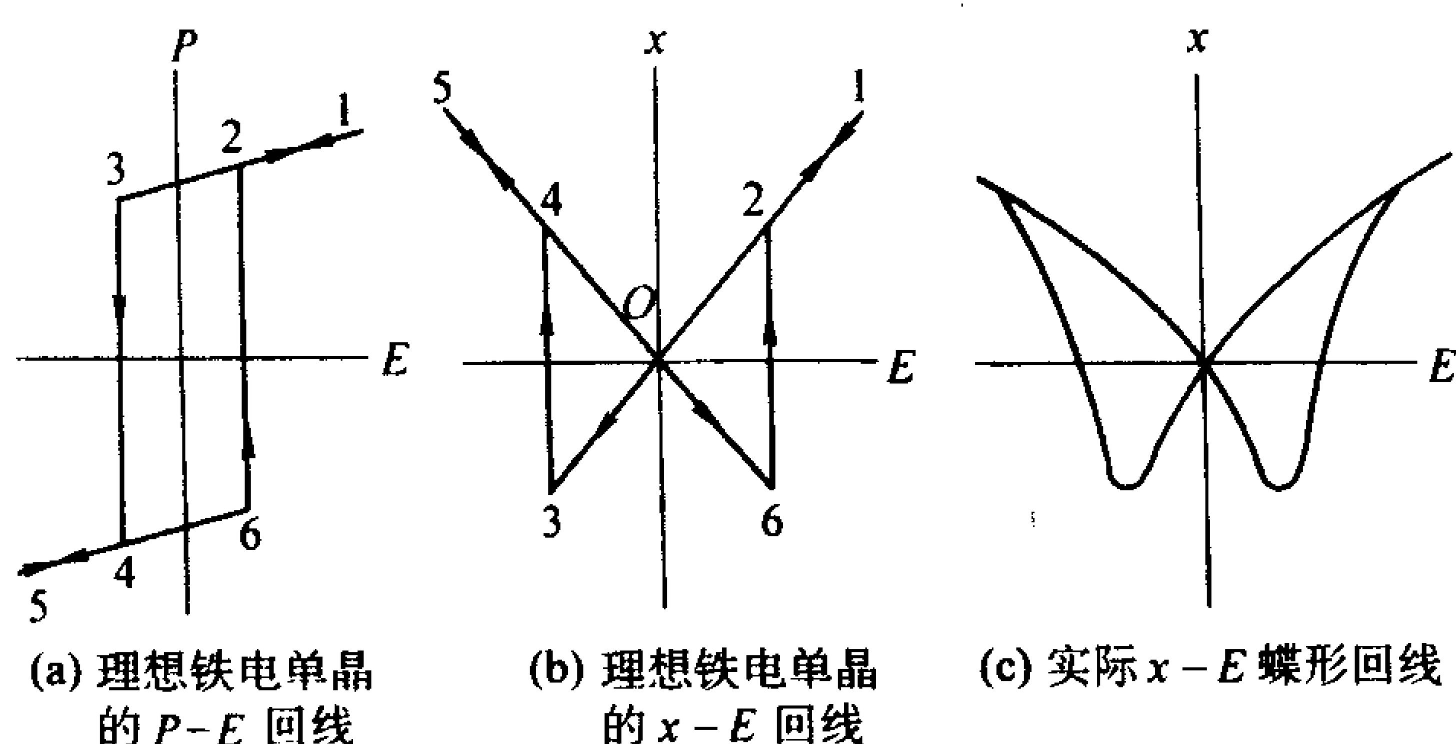


图 3.3-11 SBT 铁电薄膜的电滞回线随测试频率的变化趋势

铁电体除了显示 $P-E$ 电滞回线外，其极化反转过程中所伴随的应变随外加电场也呈现非线性滞后特征，表现出如图 3.3-12 所示的蝶形回线。

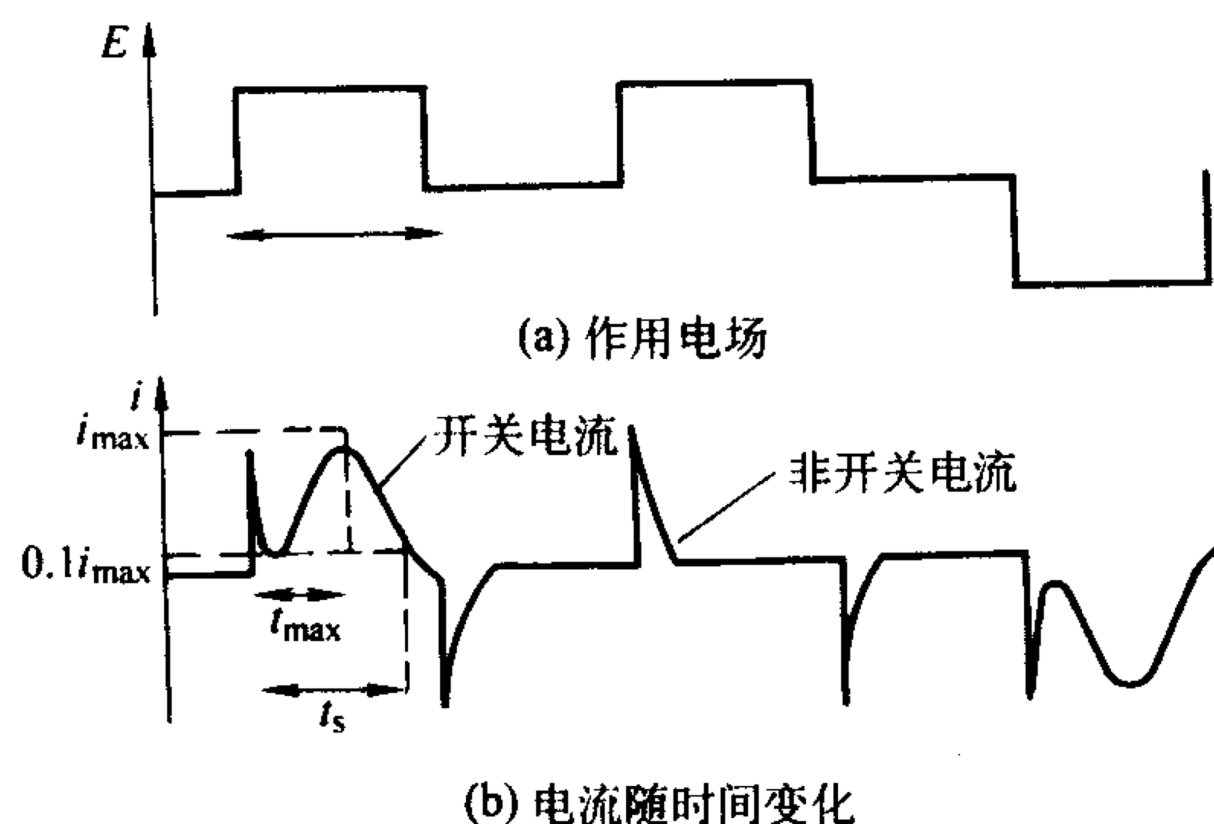


(a) 理想铁电单晶的 $P-E$ 回线　(b) 理想铁电单晶的 $x-E$ 回线　(c) 实际 $x-E$ 蝶形回线

图 3.3-12　铁电体的极化反转和滞后效应

应变－电场蝶形回线的出现起因于三种效应的叠加，即逆压电效应、极化反转和畴壁运动。将 S－T 回路与形变测量仪（如点接触式电感形变仪或非接触式光电形变仪）配合，可在测试电滞回线的同时，测试出自发极化或电畴转向产生的形变。

如前所述，极化反转是一个动态过程，施加交流电场的频率和强度对极化反转过程的影响显著。第一个确定极化反转随着时间和场强变化关系的定量实验是由 Merz 等在 $BaTiO_3$ 晶体上进行的，实验过程包括对晶体施加一连续脉冲电场，然后测量位移电流随时间的变化，图 3.3-13 显示典型的电压波形和开关电流，其中开关电流为 $i \propto dP/dt$。



(a) 作用电场

(b) 电流随时间变化

图 3.3-13　极化反转过程中的开关与瞬时电流

当外电场沿与极化方向相反的方向施加在铁电体上时，可促使极化强度由 $-P_r$ 反转为 $+P_r$，总的电流包含两部分，开始的尖峰起因于介质的瞬时线性响应，称瞬时电流，随后的铃形曲线则为极化开关电流，曲线下的总面积为：

$$\int_0^t i(t)\mathrm{d}t = \varepsilon_0 \varepsilon EA + 2P_r A \tag{3.3-1}$$

A 为电极面积。由图 3.3-9 可见，铁电畴一旦发生反转（开关），在作用相同的脉冲电压时，电压与极化强度方向平行，仅产生瞬时电流，其面积为 $\varepsilon_0 \varepsilon EA$，由上述方程可以计算出剩余极化强度 P_r。

极化反转动力学可以通过测试不同场强下的开关时间 t_s 来描述，开关电流（i_{max}）和开关时间（t_s）由以下指数关系给出：

$$i_{max} = i_\infty \exp(-\alpha/E) \tag{3.3-2}$$

$$t_s = t_\infty \exp(\alpha/E) \tag{3.3-3}$$

式中，i_∞ 和 t_∞ 分别为电场无穷大时的开关电流和开关时间，α 为极化反转过程的活化能，与试样厚度和温度有关。

式（3.3-2）给出的是最大开关电流，对于任何时间下的即时开关电流 i_s 可描述为：

$$i_s = Q_s \beta [1-(\frac{P}{P_s})^2]\exp(-\alpha/E) \tag{3.3-4}$$

P 为试样的净极化强度（$-P_s \leqslant P \leqslant +P_s$）；$Q_s$ 为完全反转过程中的总电荷；β 为一系数，对于不同材料为 $(0.4\sim2.3)\times10^{-7}\ s^{-1}$。

1.5　铁电体的电学非线性

铁电体的电滞回线表明极化强度 P 和电场强度 E 之间的关系为非线性，注意到 $D=\varepsilon_0 E+P$，电位移 D 与电场强度 E 之间也同样是非线性的，因此铁电体的介电常数不是常量，而是与外加电场强度有关。实际上，这时介电常数的概念变得非常复杂。通常提到的介电常数是指用小的交变信号测得的介电常数，这相当于图 3.3-6 中曲线 OA 在原点附近的斜率。对于经过极化处理的样品，小信号介电常数相当于图 3.3-6 电滞回线在 D 点附近的斜率。小信号的介电常数实际上就是铁电体的微分介电常数：

$$\varepsilon = \frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}E} = \varepsilon_0 + \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}E} \approx \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}E} \tag{3.3-5}$$

当电场强度不等于零时，铁电体的微分介电常数就是电滞回线在该电场强度时的斜率。在电滞回线的一周中，微分介电常数随着电场强度的变化发生很大变化。

如果把一个小信号交变电压叠加在强直流偏置电压上测量铁电体的介电常数，所得的结果是铁电体的可逆介电常数。可逆介电常数小于或等于在同一电场下的微分介电常数。这是因为电滞现象表明材料对电场的响应中存在不可逆的过程。微分介电常数是电滞回线在各个点上的斜率，其中既包含了可逆过程，也包含了不可逆过程。而叠加在直流偏置电压下的小交变信号只能影响材料中的可逆过程。铁电体中出现的不可逆电畴过程主要发生在电滞回线的上升支和下降支部分，因此在相应电场下的微分介电常数便大于可逆介电常数。在电滞回线的饱和支部分没有不可逆过程，因此二者相等。

可以利用铁电体表现出的介电常数随电场的变化，制作包括调谐滤波器、移相器等微波调谐器件，微波铁电体作为一类新型的频率捷变材料在调谐电子学中引起了广泛关注。

1.6　铁电体的结构相变与临界现象

铁电体具有一个临界温度 T_c，当温度高于 T_c 时，晶体发生结构相变，自发极化消失，铁电体转变为顺电体，T_c 称为铁电体的居里点或居里温度。晶体由铁电相转变为顺电相或由一种铁电相转变为另一种铁电相，称为铁电相变。铁电相变是一种结构相变，在相变过程中伴随结构变化，自发极化为其序参量。以 $BaTiO_3$ 为例，当温度高于 130℃时，晶体为具有立方钙钛矿结构的顺电体，当温度低于 130℃时，立方钙钛矿结构中的［TiO_6］八面体中心离子 Ti^{4+} 发生相对 O^{2-} 的位移，而产生沿［001］方向的自发极化，晶体由非极性转变为极性状态，即由顺电态转变为铁电态。进一步降低温度到 0℃，晶体结构由四方相转变为正交结构，相应的自发极化方向由［001］转变为［110］方向。当温度降低到 －90℃时，又发生由正交铁电相向三方铁电相的转变，相应的自发极化的方向转变为［111］。通常只把由铁电相转变为顺电相的温度称为居里温度，而铁电相之间的相变温度称为转变温度。

因铁电相通常是顺电相结构经过微小畸变而形成的，铁电相的晶体结构对称性要比顺电相的对称性低。高对称性的高温顺电相结构通常称为铁电体的原型结构。

按照晶体的铁电相转变为顺电相的特征，铁电体的相变可分为一级相变、二级相变和扩散相变。铁电相变特征通常

用热力学唯象理论来研究，相变级数则由相变温度处铁电体的 Gibbs 自由能（G）对温度偏微分的不连续性决定，如果第 n 阶偏微分不连续，则称该相变为 n 级相变。一级相变铁电体的自发极化强度在相变点处不连续地下降为零，在相变点上，铁电相与非铁电相两相共存，在相变时比热容发生突变，且伴随有潜热产生，位移型铁电体相变多属此类。二级相变铁电体的自发极化强度则是温度的连续函数，在相变点处，极化强度连续地下降到零，在相变时，只呈现比热容的突变，并无潜热的产生，有序－无序铁电相变多属于二级相变。对于扩散相变铁电体，铁电－顺电相变并非发生在某一温度，而是发生在一定的温度区域内，称为居里区，这种材料的自发极化强度是在一定的温度范围内缓慢而连续地下降到零，铅系复合钙钛矿结构化合物通常属于扩散相变铁电体，三种铁电体的相变特征如图 3.3-14 所示。

晶体在发生顺电－铁电相变或铁电－铁电相变时，晶体的一系列物理性质发生反常变化，例如，晶体的介电性质、弹性、压电性、热力学性质、光学性质等大都发生强烈的变化。晶体在相变点附近所发生的各种反常变化通称为临界现象。

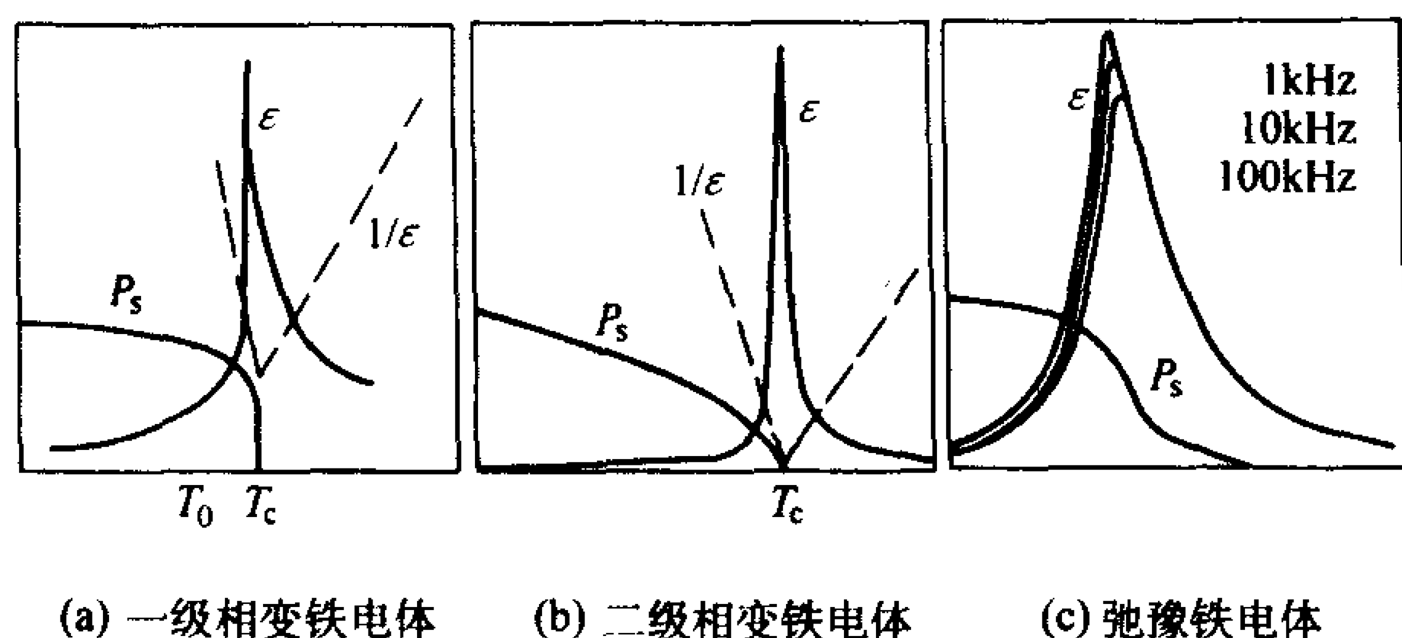


图 3.3-14 介电常数和自发极化对温度的依赖关系

铁电体的临界现象中最引人注目的是材料介电性能的变化。铁电体发生铁电相变时，在居里温度附近介电常数异常增大，其数量级可达 $10^4 \sim 10^5$，通常称为“介电反常”。图 3.3-15 为 $BaTiO_3$ 铁电单晶体的介电常数随温度的变化趋势，在相变温度处出现极值，且显示一级相变所具有的滞后现象。

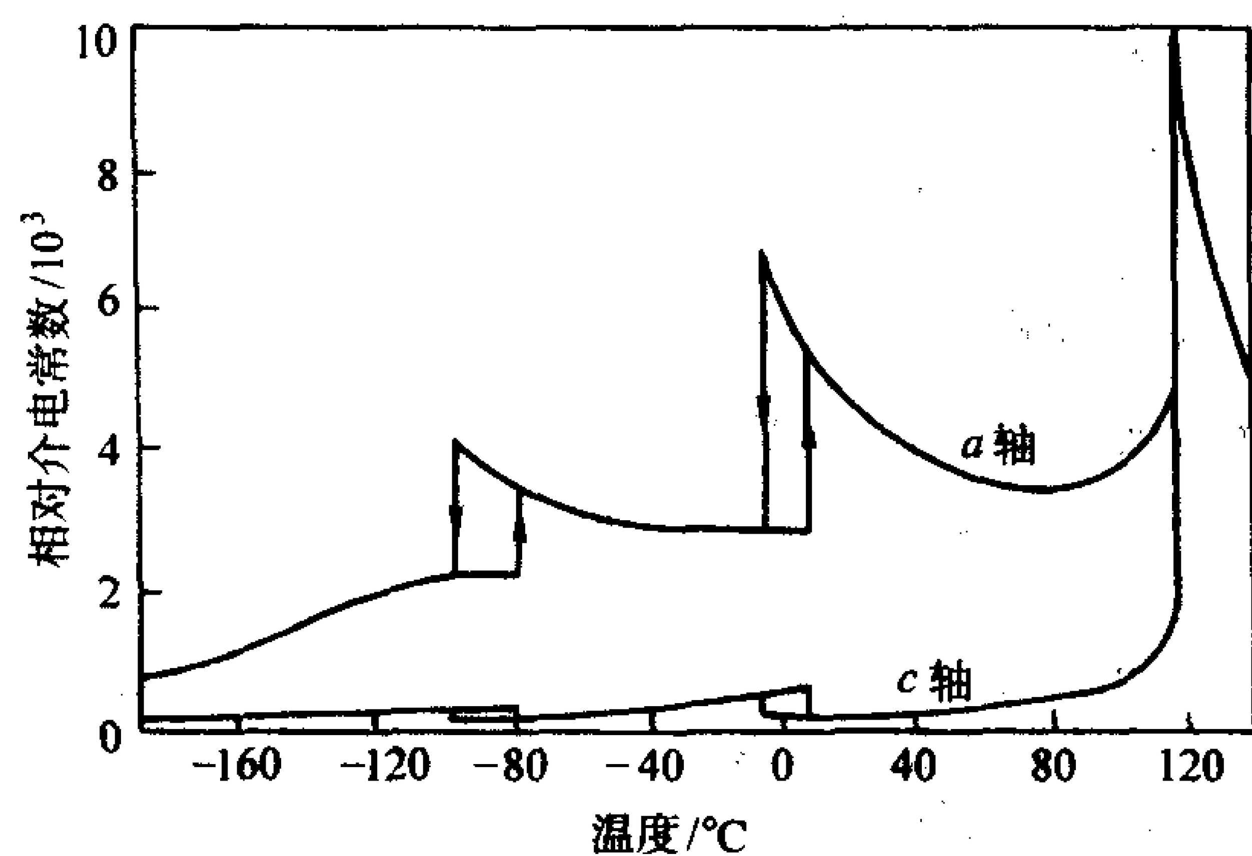


图 3.3-15 $BaTiO_3$ 的介电常数随温度的变化趋势

当温度高于居里温度时，介电常数随温度的变化关系遵从居里－外斯定律：

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_o} \tag{3.3-6}$$

式中，ε 为介电常数；C 为居里常数；T_o 称为特征温度，不同的材料 T_o 不同。对于一级相变，居里温度 T_c 略高于 T_o；对于二级相变，$T_c = T_o$。在铁电体的其他相变点处，介电性能也会出现类似的反常现象，但其反常程度要比顺电－铁电相变低。

1.7 铁电体的电致疲劳特性

在外加电场下铁电体的自发极化发生反转，这是铁电体的基本特征，也是铁电存储等器件的应用基础，但实验发现，随着交变电场的不断作用，铁电材料中可反转的极化逐步减少，这种现象称为铁电体的电致疲劳，简称铁电疲劳．铁电材料疲劳的主要表现有：饱和极化强度减小；剩余极化强度减小；矫顽场强增加同时还常常伴随有介电常数及介电损耗的改变等。此外，在疲劳状态的材料中还经常会产生微裂纹，铁电畴的形貌也会有较大的改变。铁电疲劳的出现直接影响铁电材料的应用，如作为铁电存储时所存储的数据将逐渐丢失等。如图 3.3-16 为铁电疲劳的示意图，图 3.3-17 为极化强度和矫顽电场随着反转次数的变化趋势。

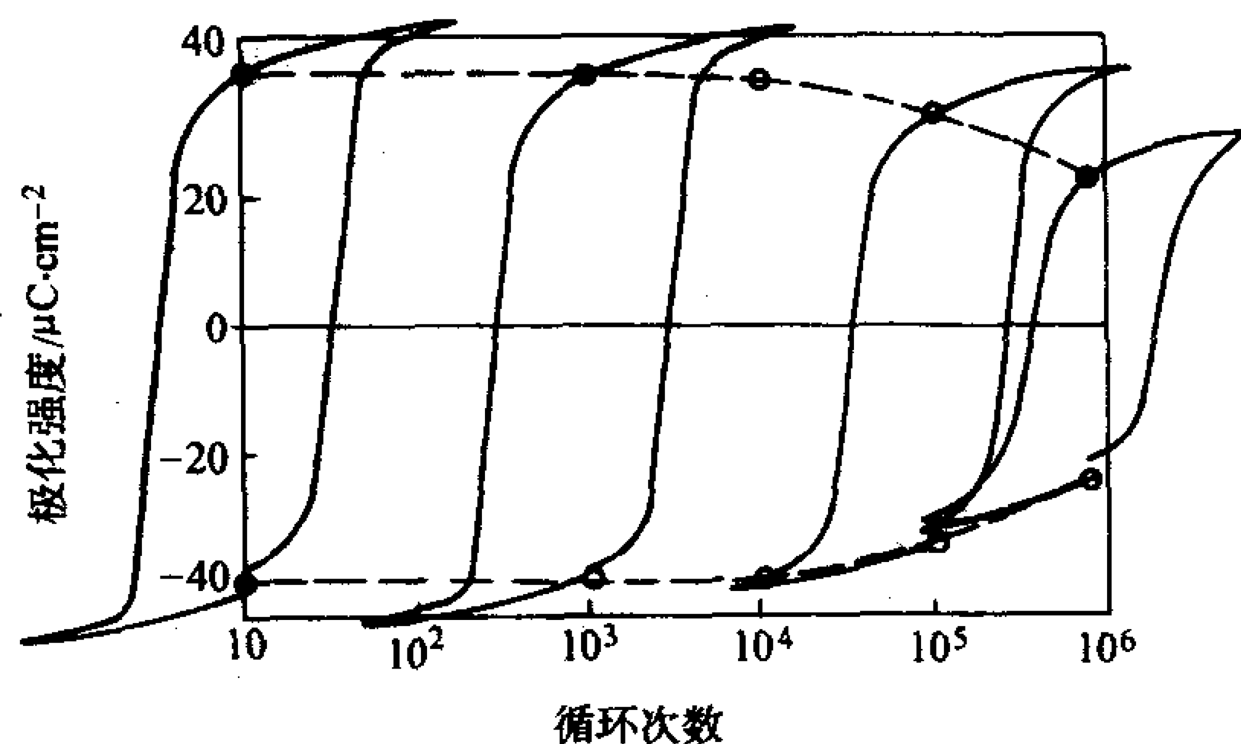


图 3.3-16 铁电疲劳示意图

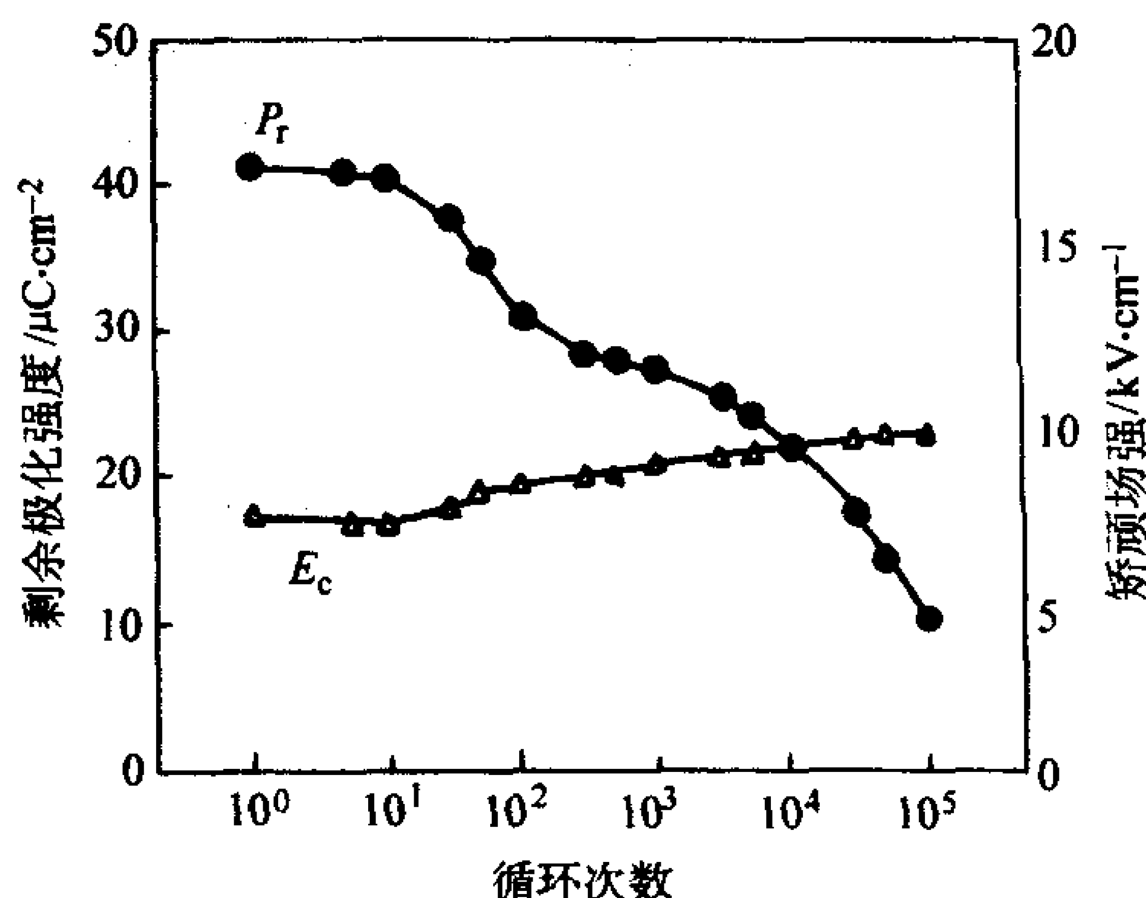


图 3.3-17 PZN－4.5PT 单晶的剩余极化强度和矫顽场强随电场循环次数的变化趋势

铁电疲劳的机理目前尚不太清楚，一般认为是因循环电场作用下电荷注入和空间电荷聚集对电畴反转钉扎的结果，块体和薄膜铁电材料都可产生铁电疲劳。目前人们对影响铁电疲劳的诸多因素进行了系统研究，积累了大量数据，这些因素包括气氛、温度、材料组成、电极种类和外场特征等。通过这些研究，提出了一些改善铁电单晶、陶瓷和薄膜抗疲劳特性的一些有益措施和途径。

在研究掺镧的锆钛酸铅（PLZT）的疲劳特性时发现，电场作用下菱方相比四方相和正交相更容易反转。即使晶体结构相同，不同的取向和畸变程度也会导致铁电疲劳性能的差异。如四方相结构，c/a 比越小，其抗疲劳特性越好。其疲劳特性的差异与电场作用下引起的内应力有关。

铋系层状钙钛矿型氧化物 $A_{n-1}Bi_2B_nO_{3n+2}$，如 $SrBi_2Ta_2O_9$ 具有优异的抗疲劳特性，图 3.3-18 为 $Pt/SrBi_2Ta_2O_9/Pt$ 薄膜的疲劳特性，可见极化反转达 10^{11} 仍没有出现疲劳现象。

该种材料表现出优异的抗铁电疲劳特性与其结构的独特

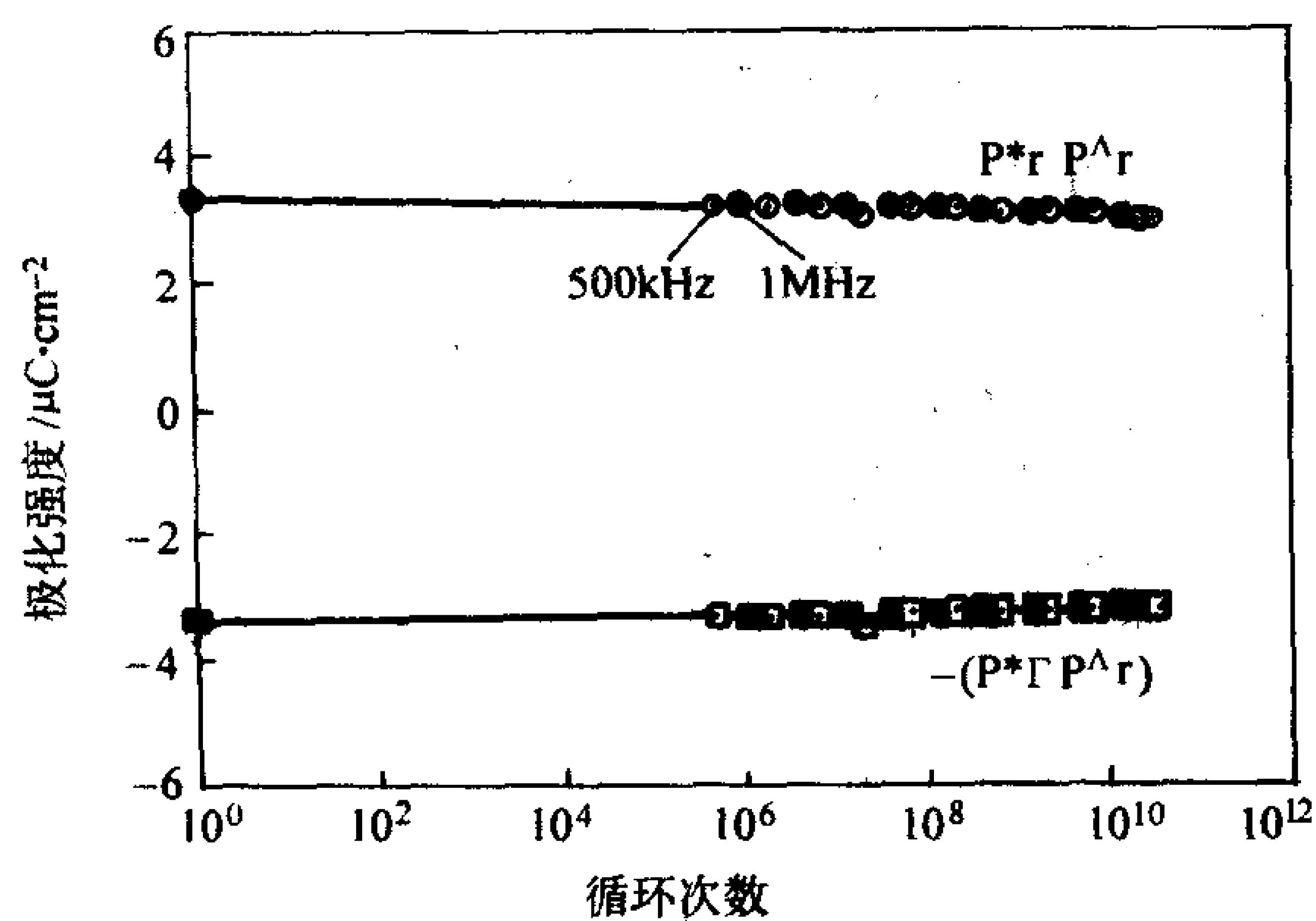


图 3.3-18　Pt/$SrBi_2Ta_2O_9$/Pt 薄膜在 500 kHz 和 1 MHz 频率下的疲劳特性

性密不可分，一者类钙钛矿结构在 c 轴方向的不连续性使得材料中主要形成 180°畴，从而减小了由于 90°畴的反转所产生的内应力；二者铋氧层较小的面间应力容易补偿电极附近的空间电荷；再者具有铁电性的类钙钛矿结构晶格在形成铁电相的过程中不易挥发，减少了空位缺陷生成的可能性。目前的研究表明使用该种材料制得的薄膜在通常的铁电疲劳条件下可达到 10^{12} 次反转不产生疲劳。

电极种类对铁电疲劳的影响显著，采用导电氧化物电极可以显著改善铁电材料的抗疲劳特性，这些导电氧化物电极包括 RuO_2、IrO_2、$SrRuO_2$、YBa_2CuO_7 和 (LaSr) CoO_3 等，如图 3.3-19 是分别采用 Pt/Ti 电极和 IrO_2 氧化物电极的 PZT 薄膜的疲劳特性，显示采用氧化物电极后抗疲劳特性得到大大改善。氧化物电极材料的作用被认为是：导电性氧化物电极消耗掉了铁电反转过程中在电极与材料界面处累积的氧空位，从而不至于引起界面处的低介电层的形成及可能的微裂纹的形成。

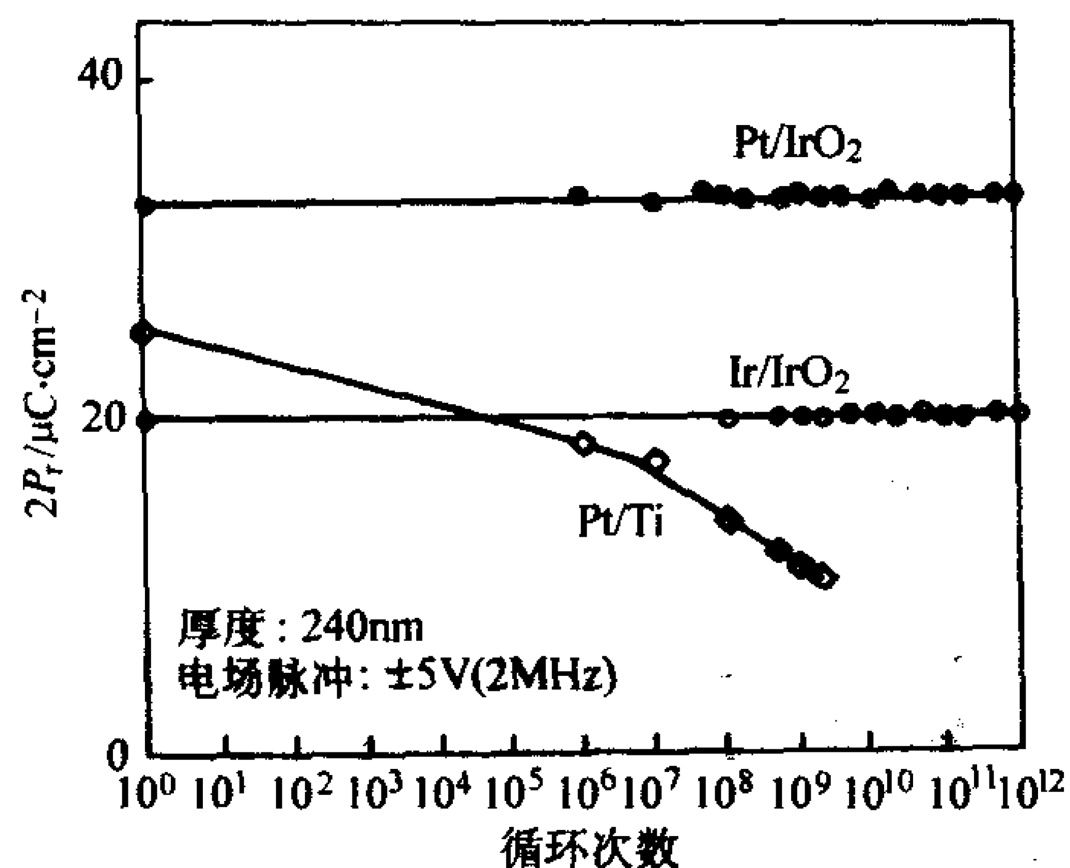


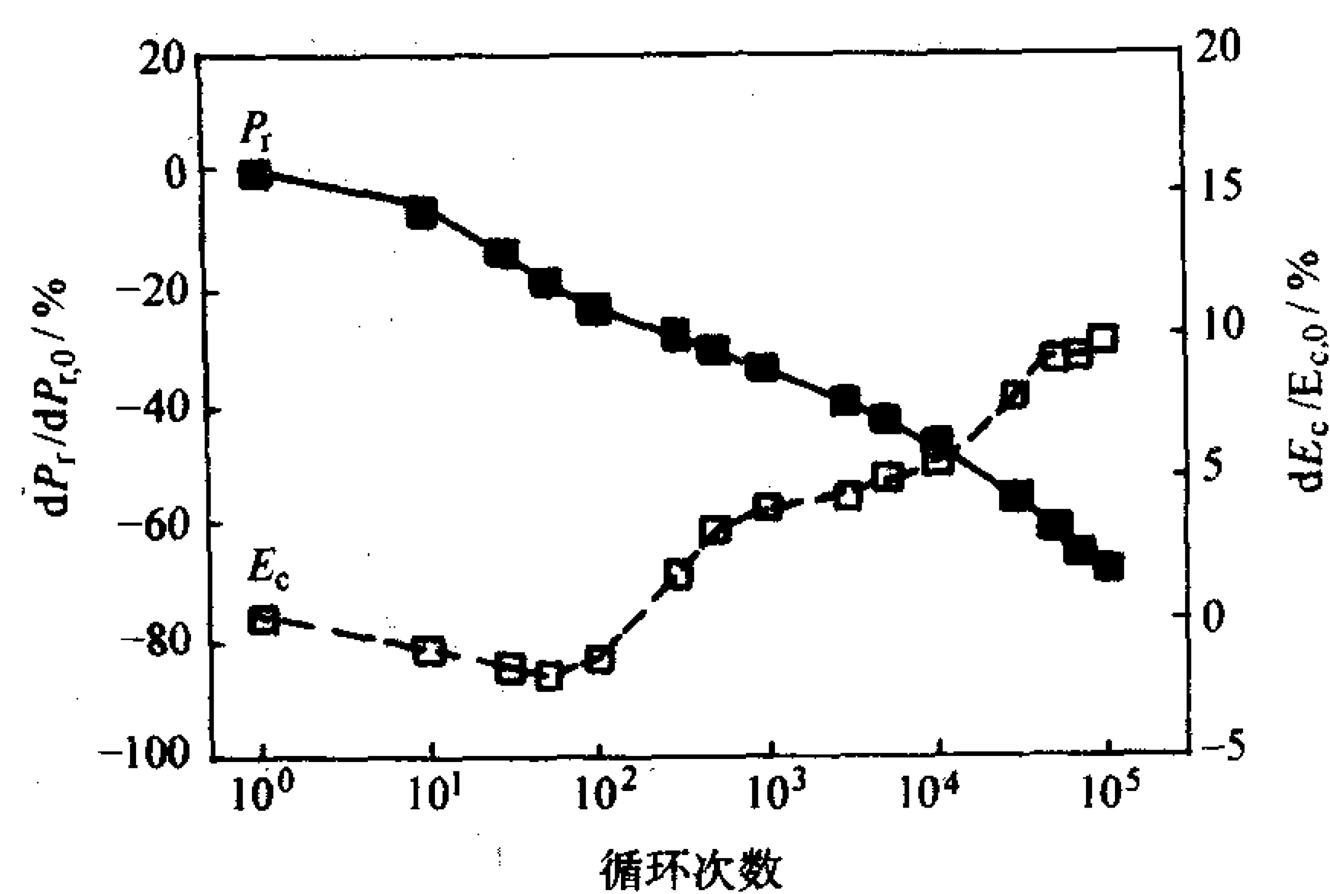
图 3.3-19　采用氧化物电极的 PZT 薄膜的疲劳特性

另外，铁电疲劳还表现出明显的各向异性，图 3.3-20 为 0.92Pb $(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – 0.8$PbTiO_3$（简记为 PZN – 8PT）单晶分别沿 [111] 和 [001] 晶向的疲劳特性，显示沿[001]方向具有好的抗疲劳特性。

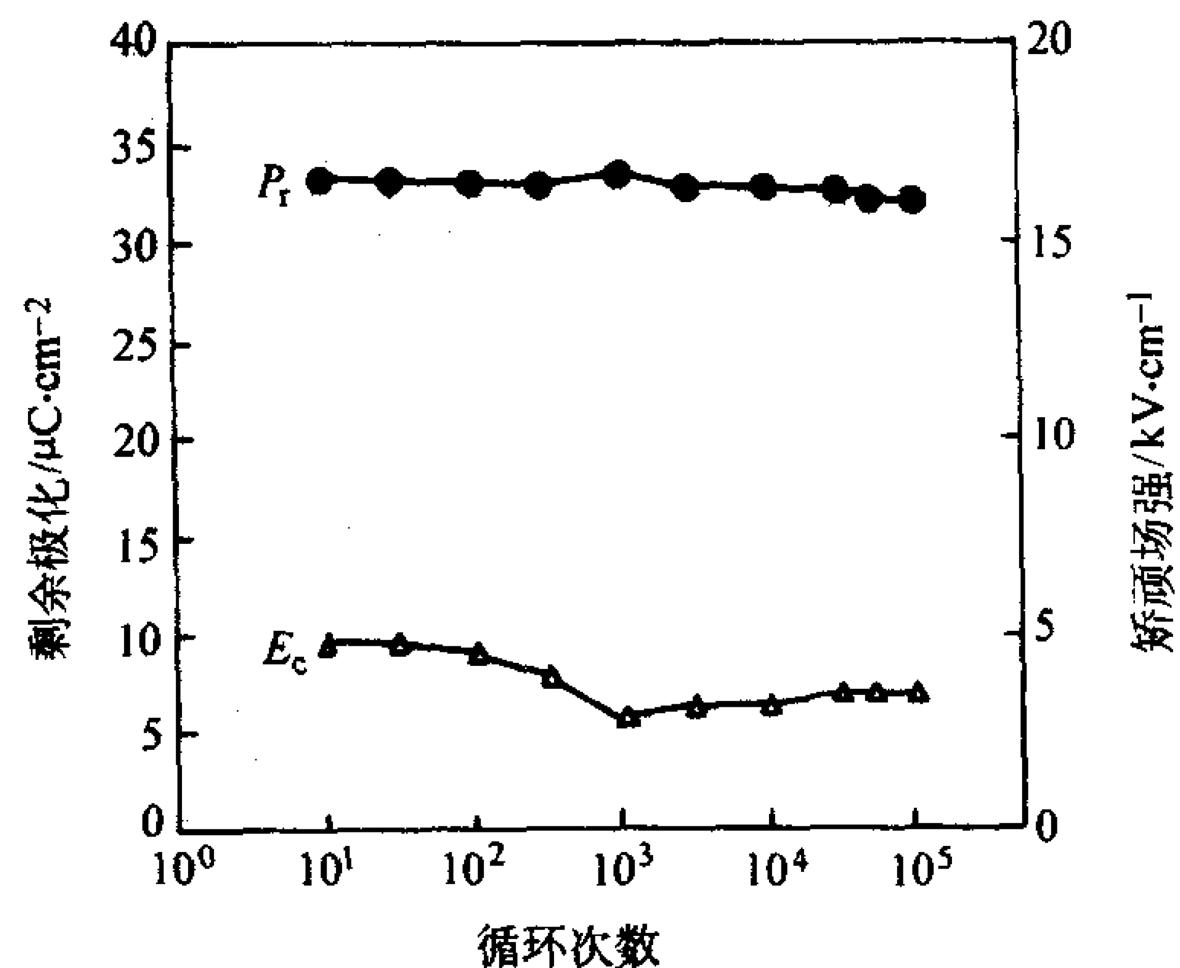
随着人们对铁电单晶、陶瓷及薄膜疲劳现象研究的不断深入，对铁电疲劳产生的原因已有一些初步的认识，一般认为以下过程可能对铁电疲劳现象具有重要的作用：

1）材料中铁电畴由于畴壁处俘获缺陷而产生钉扎，使得畴在外电场作用下的反转变得困难，难以及时地响应电场的作用；

2）材料中由于电子激发或缺陷的迁移而在某些特定的位置形成空间电荷，形成内部的退极化场，对外电场起屏蔽作用，使得材料内部的有效电场减小，从而电畴的定向排列没有足够的驱动力；



(a) PZN–8PT[111]



(b) PZN–8PT[001]

图 3.3-20　PZN – 8PT 单晶的疲劳特性

3）材料中电畴的反转所产生的内应力改变材料内部的电场及应力场的分布，从而使得畴的真正反转有时与外电场的作用方向并不一致，变得更为复杂。

总之，铁电材料的疲劳现象是一个复杂的过程，各种影响铁电疲劳的因素的影响程度目前仍不太清楚，寻找这些影响因素的可能的内在联系或相互作用，从而确定其中某些重要的关节，将有助于进一步探索铁电材料疲劳性能的机制，从而为最终克服铁电材料的疲劳问题指明方向。

2　钛酸钡铁电陶瓷

2.1　钛酸钡的晶体结构与自发极化

钛酸钡 ($BaTiO_3$) 是典型的位移型铁电体，立方 $BaTiO_3$ 与天然钙钛矿 ($CaTiO_3$) 具有相同的晶体结构。在 $BaTiO_3$ 的晶体结构中，氧离子形成所谓的"氧八面体"，钛离子位于氧八面体的中央，钡离子则处于 8 个氧八面体的间隙中，氧八面体以共顶形式相互连接形成三维空间结构，如图 3.3-21 所示。具有氧八面体结构的化合物很多，通称为氧八面体族，其中相当一部分具有铁电性。该类型化合物的化学式可写为 ABO_3，其中 A 代表二价或一价金属离子，B 代表四价或五价的金属离子，A 和 B 的配位数分别为 12 和 6。钙钛矿铁电体和其他一些含氧八面体铁电体的自发极化主要来源于 B 离子偏离八面体中心的运动。正氧八面体有 3 个四重轴、4 个三重轴和 6 个二重轴，B 离子偏离中心的位移通常沿这 3 个四重轴方向之一，故自发极化也是沿这 3 个方向之一。

在温度高于 130℃ 时，钛酸钡的结构具有立方对称性（点群 m3m），此时属于顺电相，如图 3.3-22a 所示。

当温度降至 130℃ 时，结构转变为四方对称性（点群 4 mm），此时 c 轴略有伸长，$c/a \approx 1.01$，晶体具有沿 c 轴自

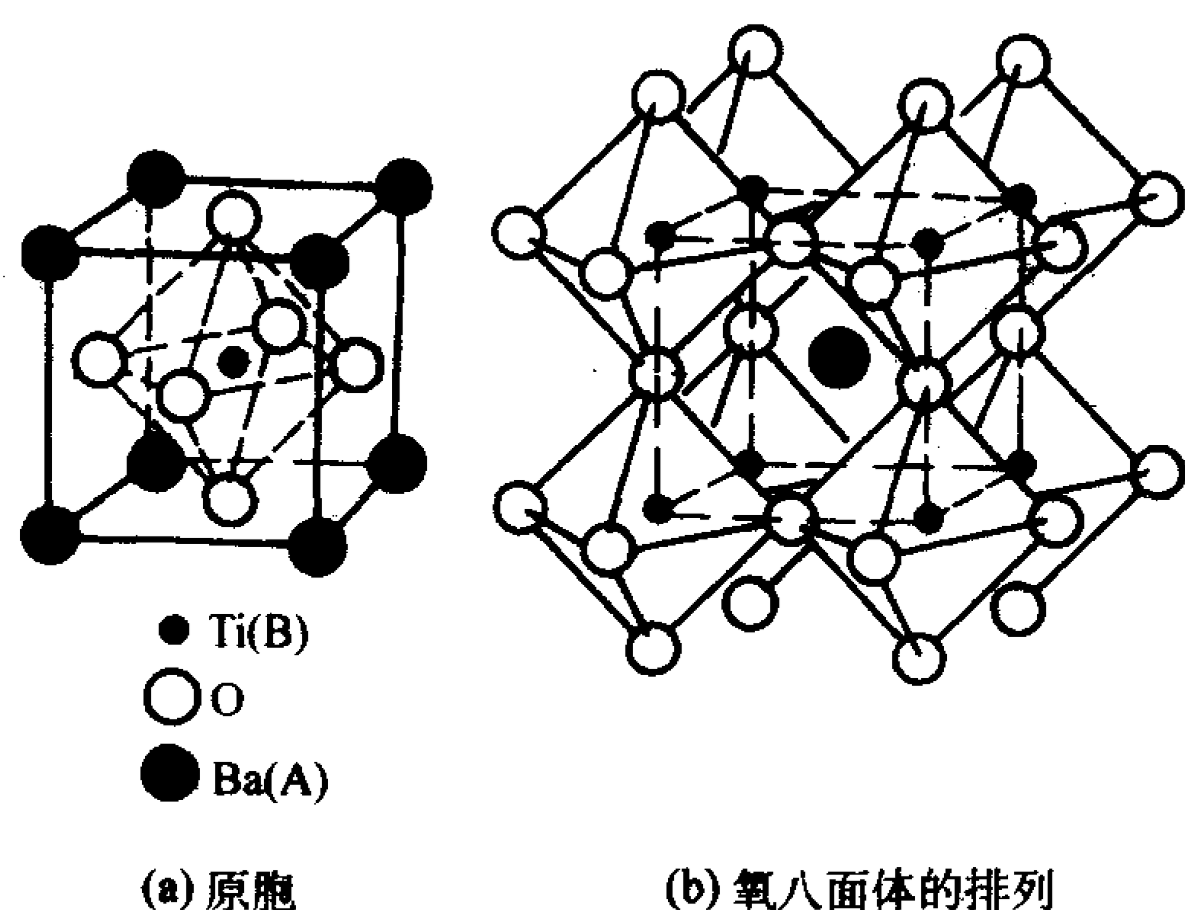


图 3.3-21 $BaTiO_3$ 晶体结构示意图

发极化的铁电性，室温时自发极化强度为 26×10^{-2} μC/cm²，单胞对称性如图 3.3-22b 所示。当温度降至 0℃以下时，晶体结构转变为正交晶系，对称性降为 mm²，此时晶体仍具有铁电性，自发极化沿原来的［011］方向。通常把正交晶系的 a 轴取在极化方向上，正交晶系的 b 轴取相邻立方体的［011］方向，并于 a 轴垂直，c 轴则取与 a 轴及 b 轴垂直的方向，并平行于原来立方棱边［100］。为方便起见，往往使用单斜晶系的参量 a'、b'、c' 及 γ 角来描述正交晶系的单胞，如图 3.3-22c 所示。两晶系的参量关系为：

$a=2a'\sin(\gamma/2)$，$b=2a'\cos(\gamma/2)$，$c=c'$

这样描述可以非常容易从单胞中看出自发极化的情形。如图 3.3-22c 中，$\gamma=90°8'$。

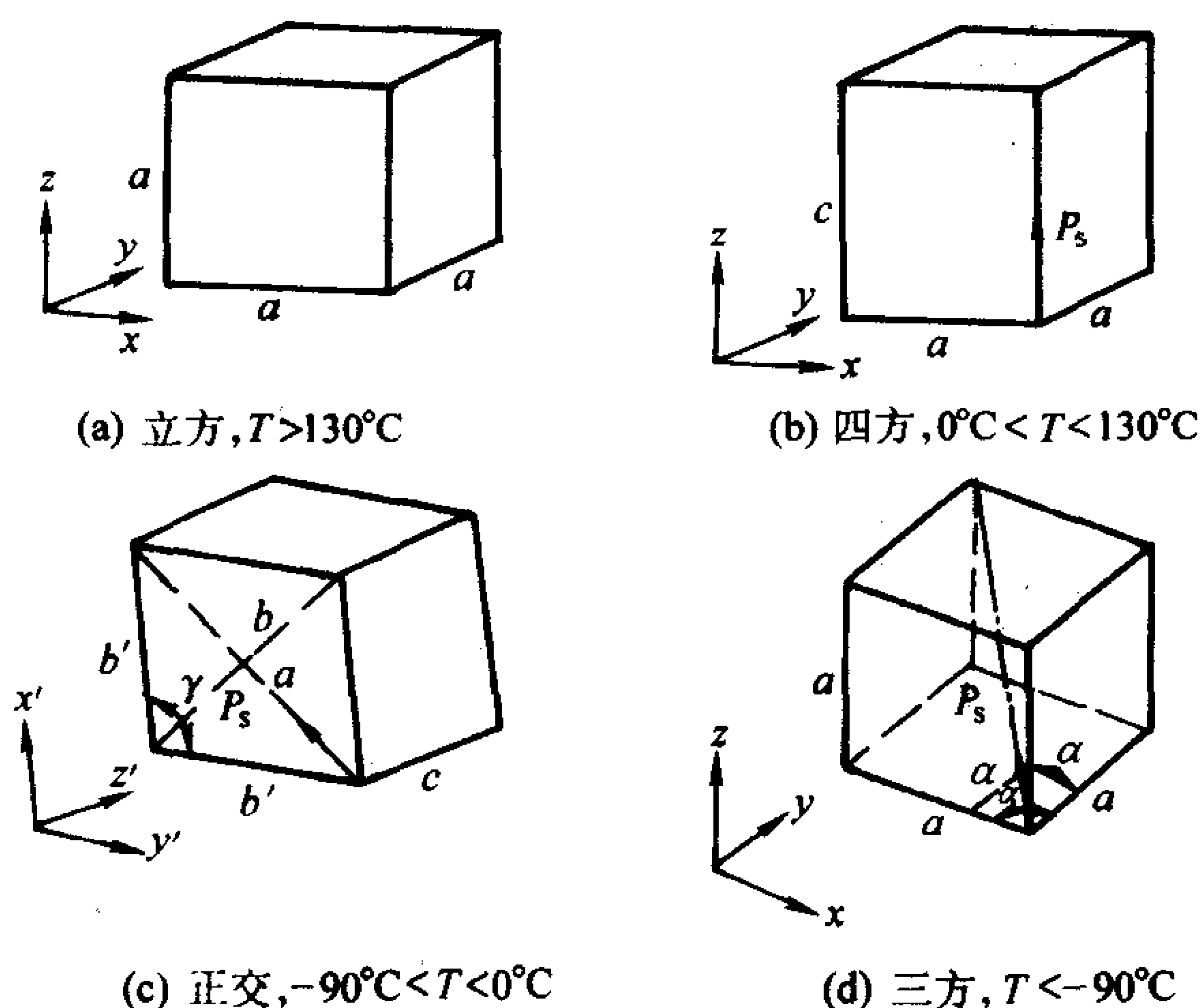


图 3.3-22 $BaTiO_3$ 四种晶相的单胞
（图中用粗箭头标出自发极化 P_s 的方向）

如果温度继续降至 -90℃，晶体结构变为三方对称性，点群 3 m，晶体仍具有铁电性，单胞的三个棱边相等，$a=b=c$，且角 $\alpha=89°52'$，自发极化沿原来立方系的［111］方向。

图 3.3-23 显示四种 $BaTiO_3$ 晶体结构之间的转变及自发极化的方向。

图 3.3-24 表示出了在温度变化时，用 X 射线衍射方法测定的 $BaTiO_3$ 晶格常数的变化情况。在相变温度附近升温和降温时测得的数据并不重合，这反映了相变过程中有“热滞”存在。图 3.3-25 给出 $BaTiO_3$ 的自发极化强度随着温度的变化情况。没有内应力的 $BaTiO_3$ 单晶，从立方相转变为四方相时，有潜热产生，属于一级相变，居里温度为 130℃。

对 $BaTiO_3$ 的 X 射线及中子衍射实验表明，当温度从高于 130℃降至 130℃以下（如室温）时，$BaTiO_3$ 的结构从立

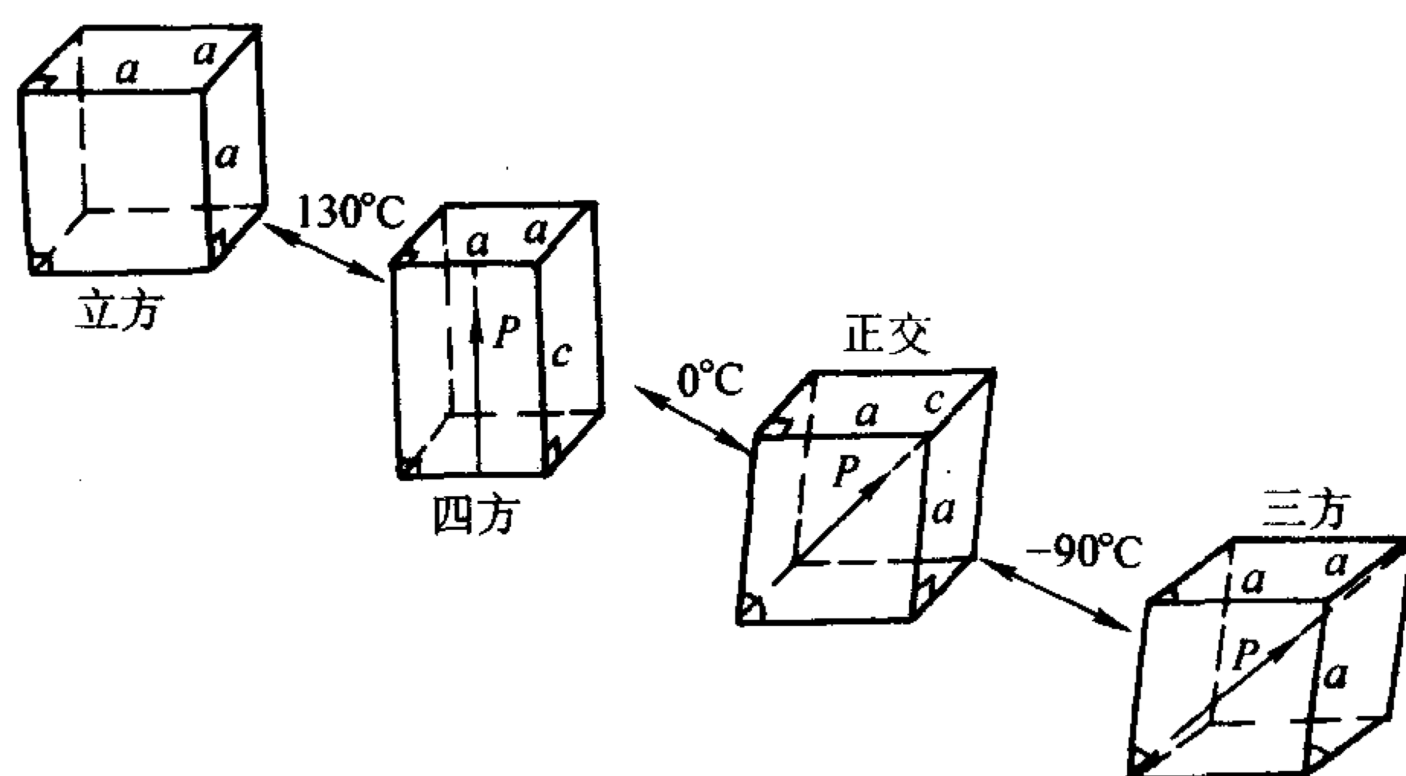


图 3.3-23 $BaTiO_3$ 晶体的结构相变及自发极化矢量

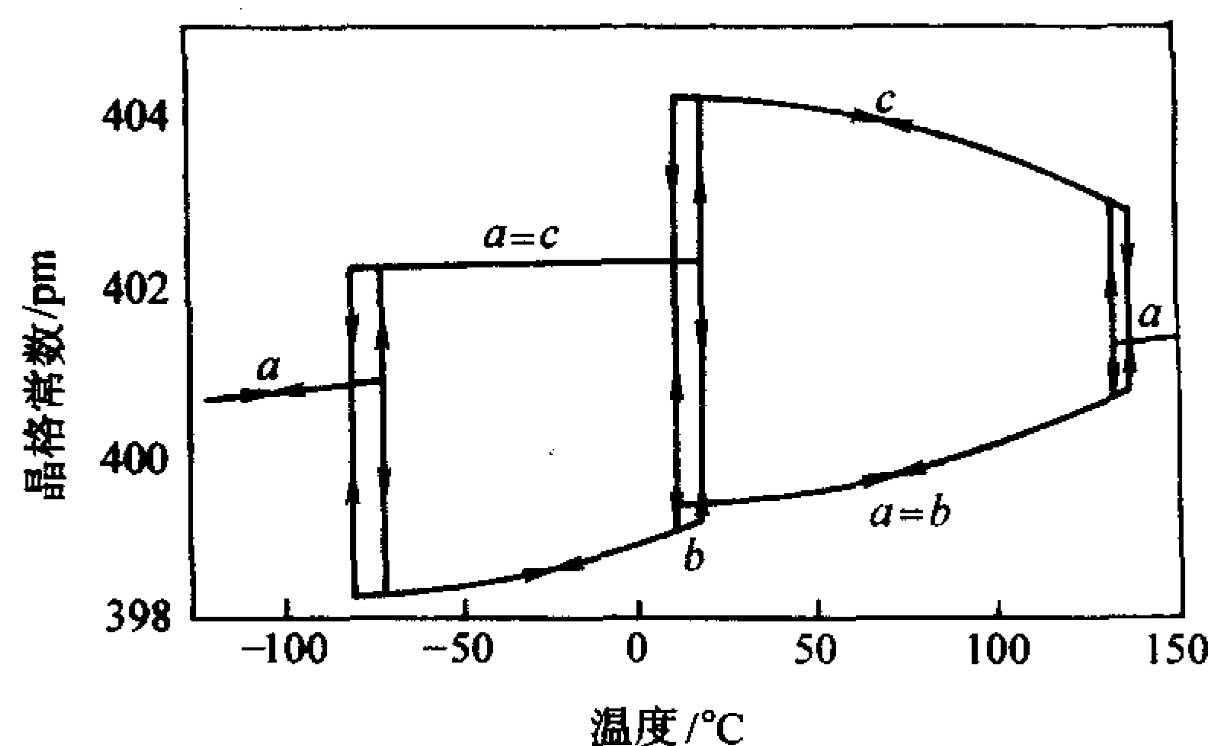


图 3.3-24 $BaTiO_3$ 的晶格参数随温度的变化

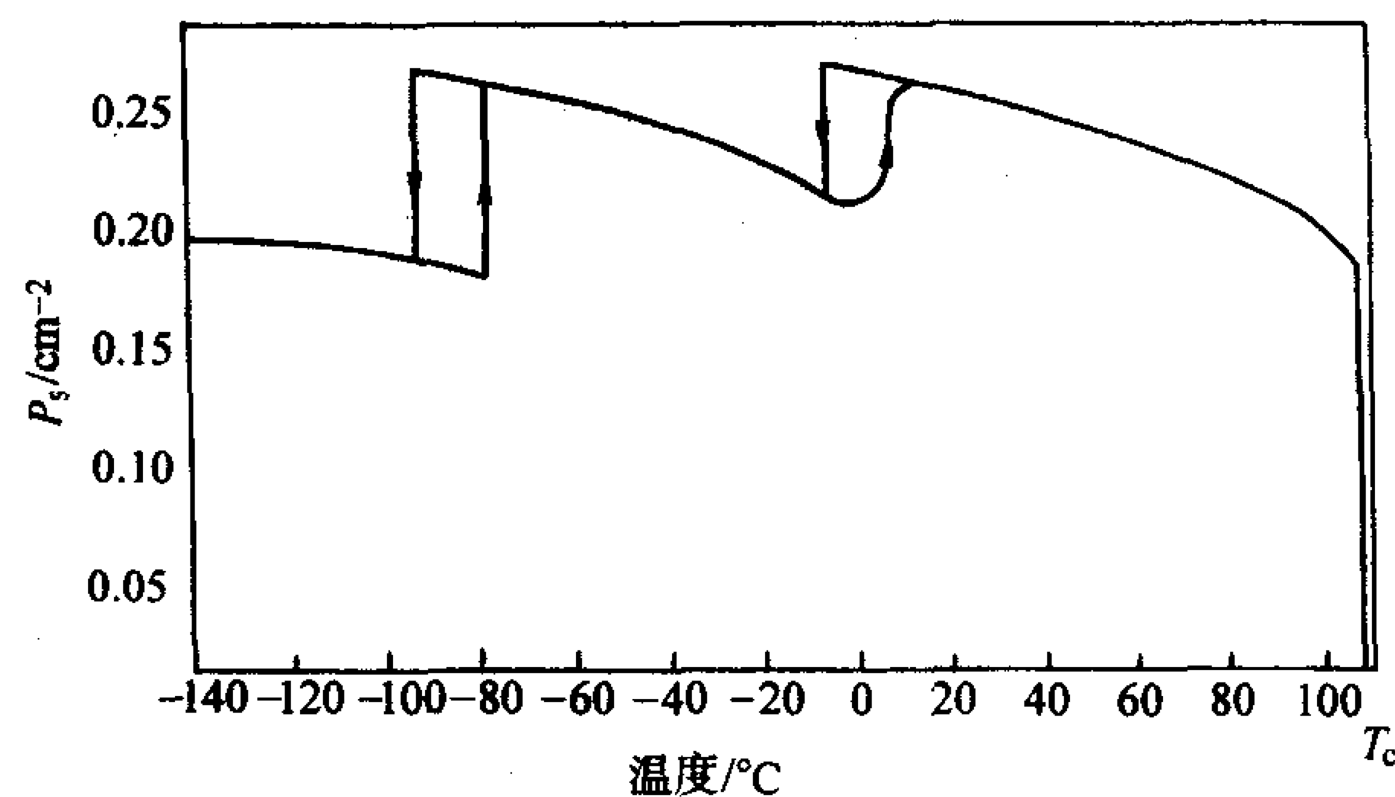


图 3.3-25 $BaTiO_3$ 的自发极化强度随温度的变化情况

方相转变为四方相，Ti^{4+}、O^{2-} 等都产生偏离原来平衡位置的位移，取立方相的平衡位置作参考，沿 c 轴的位移的大小以 δz 表示；另外，由于在［001］面心上的 O^{2-} 和在［010］和［100］面心上的 O^{2-} 的位移是不同的（如图 3.3-26 所示），分别用 δz_{O_I} 和 $\delta z_{O_{II}}$ 表示（在四方对称时，位于［010］和［100］面心上的 O^{2-} 是相同的）。

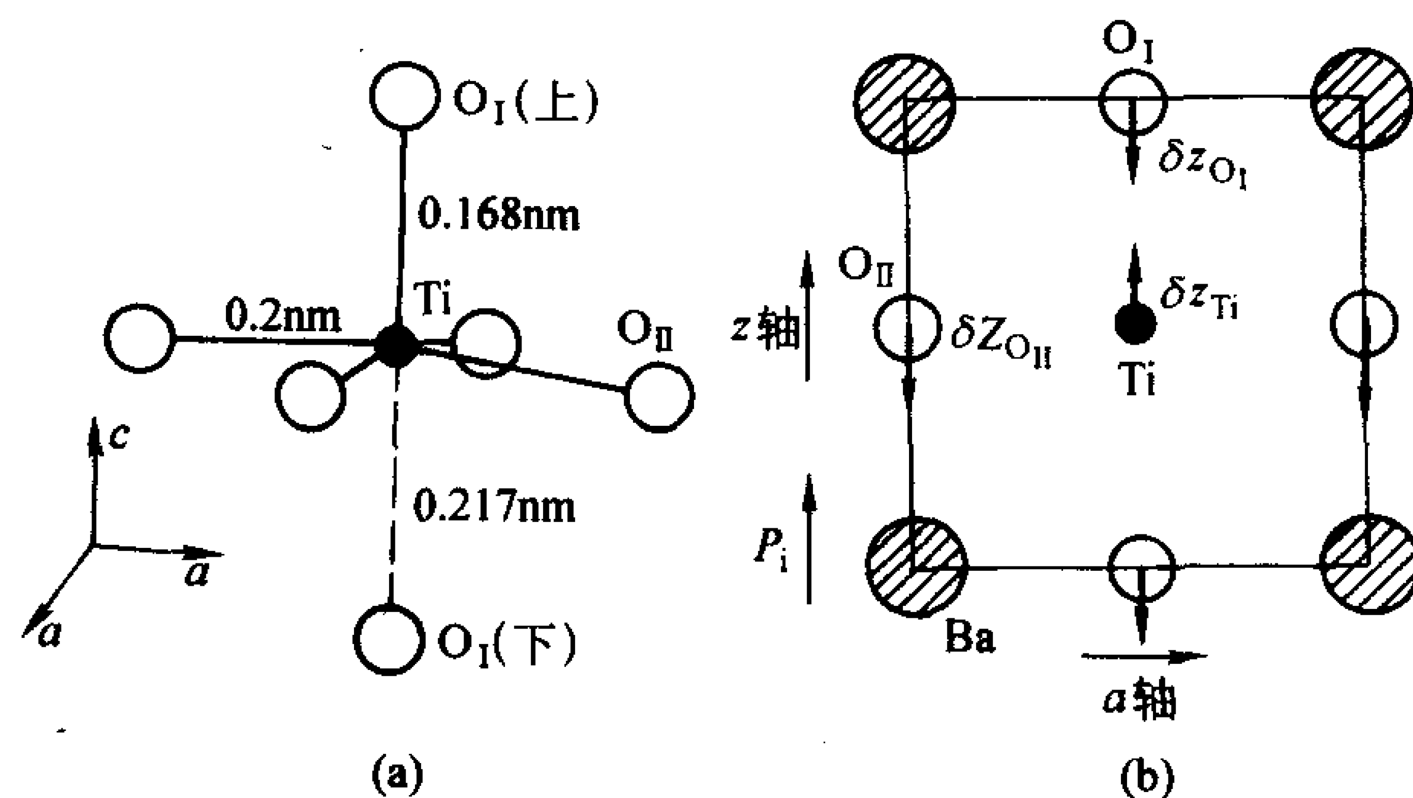


图 3.3-26 四方 $BaTiO_3$ 中 Ti^{4+} 离子的周围（a）与晶格在［100］面上的投影（b）

在四方铁电相时，$BaTiO_3$ 原胞中离子的坐标（参见图3.3-26b）为 Ba：（0，0，0）；Ti：（1/2，1/2，$1/2+\delta z_{Ti}$）；O_I：（(1/2，1/2，δz_{OI})，O_{II}：（1/2，0，$1/2+\delta z_{OII}$）和（0，1/2，$1/2+\delta z_{OII}$）。

上列坐标是以四方对称时的原胞边长为单位的；$a=0.399$ nm（3.99 Å），$c=0.403$ nm（4.03 Å）。钛、氧离子的相对位移情况在图中以粗箭头表示。Ti 沿 c 轴的正向移动，而 O_I 沿 c 轴的负方向移动，因而 Ti 和在“上方”的 O_I 间距缩短，而和在“下方”的 O_I 间的距离则伸长。把 O_{II} 位置取作 $c/2$ 处为相对位移的基准，室温时得到的衍射实验数据列于表 3.3-2 中。

表 3.3-2 室温时 $BaTiO_3$ 中的 δz 值和 Ti、O 沿键长的间距

各离子沿 c 轴方向的相对位移 δz（以 O_{II} 为基准）	δz_{OI} δz_{Ti} δz_{Ba}	−0.003 nm +0.012 nm +0.006 nm
Ti 和 O 的键间距	O_I（上） O_{II} O_I（下）	0.186 nm 0.200 nm 0.217 nm
轴长	a c	0.399 nm 0.403 nm

注：1 Å = 0.1 nm。

可见，$BaTiO_3$ 铁电体在发生铁电相变时伴随着离子的相对位移，这是具有氧八面体结构位移型铁电体的共性，也正是因为氧八面体中 Ti 离子的相对位移从而产生自发极化。

实际上，只要金属离子半径和价态合适，许多元素都能组成钙钛矿型结构的化合物，表 3.3-3 列出了一些有代表性的钙钛矿型化合物的结构参数和相变温度。

表 3.3-3 一些有代表性的钙钛矿型化合物

化合物	在 20℃时的结构				向立方相转变的温度 /℃
	室温时对称性	晶格参数/0.1 nm			
		$a=b$	c/a	γ	
$BaTiO_3$	四方	3.992	1.010		130°F
$SrTiO_3$	立方	3.905	—		−220
$CaTiO_3$	正交	3.827①	0.999	90°40′	1 260
$PbTiO_3$	四方	3.905	1.063		490°F
$CdTiO_3$	正交	3.791①	1.004	91°10′	
$PbZrO_3$	正交	4.159①	0.988	90°	232
$PbHfO_3$	正交	4.136①	0.991	90°	215
$KNbO_3$	正交	4.038	0.983	90°15′	435°F
$NaNbO_3$	正交	3.914①	0.991	90°41′	640
$AgNbO_3$	正交	3.944①	0.993	90°34′	550
$KTaO_3$	立方	3.989	—		−260°F
$NaTaO_3$	正交	3.890①	0.998	90°29′	470
$AgTaO_3$	正交	3.931①	0.992	90°21′	485

① 为正交晶系以单斜系晶轴来描述。

2.2 钛酸钡的电畴结构

$BaTiO_3$ 在居里温度（130℃）以上是立方对称结构，当温度下降到居里温度以下时，原来三个 a 轴中的任一个都可以略有伸长而变成极化轴（c 轴）；而沿同一极化轴也可以有反平行方向。因此在 $BaTiO_3$ 晶体中相邻两电畴的自发极化 P_s 只能交成 90°或 180°，图 3.3-27 为四方 $BaTiO_3$ 的 90°畴壁和 180°畴壁的结构示意图。小箭头表示每个晶胞中自发极化的方向，AA'是 90°畴壁，BB'是 180°畴壁。

事实上，$BaTiO_3$ 晶体的 90°畴壁是一个［101］双晶面。由于 c 轴比 a 轴长（$c/a=1.01$），所以 90°畴壁两侧的极化方向并不正好是相交 90°。由实验测得，实际上 90°双畴的自发极化方向夹角为 88°30′。

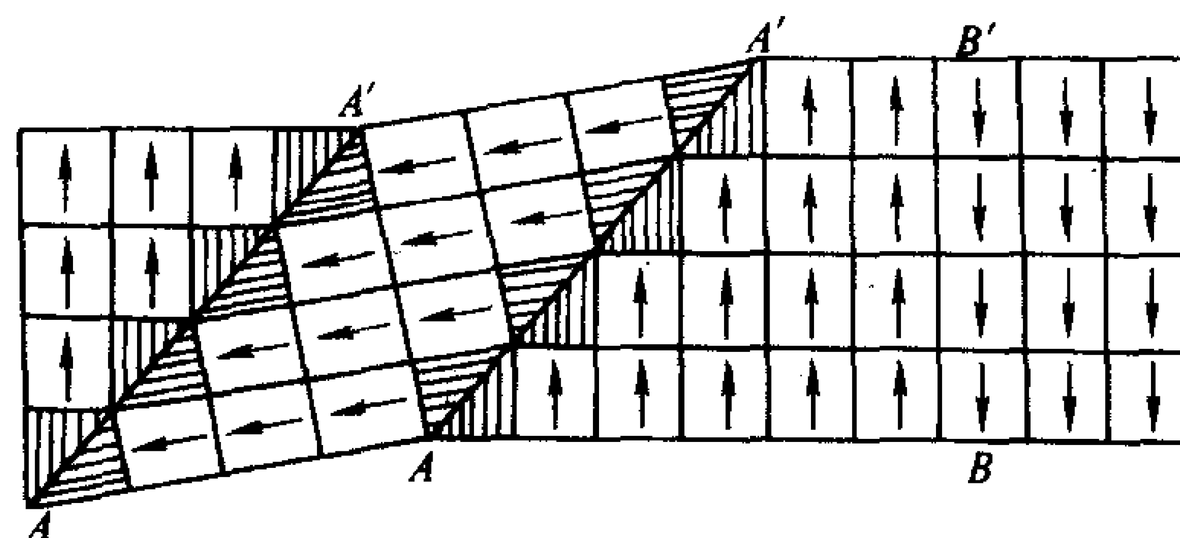


图 3.3-27 四方 $BaTiO_3$ 的 90°畴壁和 180°畴壁示意图

在外加电场作用下电畴的反转需经历新畴的成核－生长过程，在观察 $BaTiO_3$ 的 180°畴壁时，最引人注目的是在电场反向时出现许多新的电畴。如果把电场沿 $BaTiO_3$ 晶体的自发极化轴加到试样上，则与电场方向一致的电畴并不通过其畴壁的侧向移动以牺牲反向畴为代价进行扩张，而是在反向畴内部沿着试样的边缘靠近电极处生长出许多极化方向与电场方向一致的尖状新畴。新畴成核后便在电场作用下向前推进，穿透整个试样，如图 3.3-28 所示。电场增强时，新畴不断出现，不断向前波及整个反向畴，最终便把这种反向畴变成与外场方向一致，并与相邻的同向畴结合为一个体积更大的同向畴。

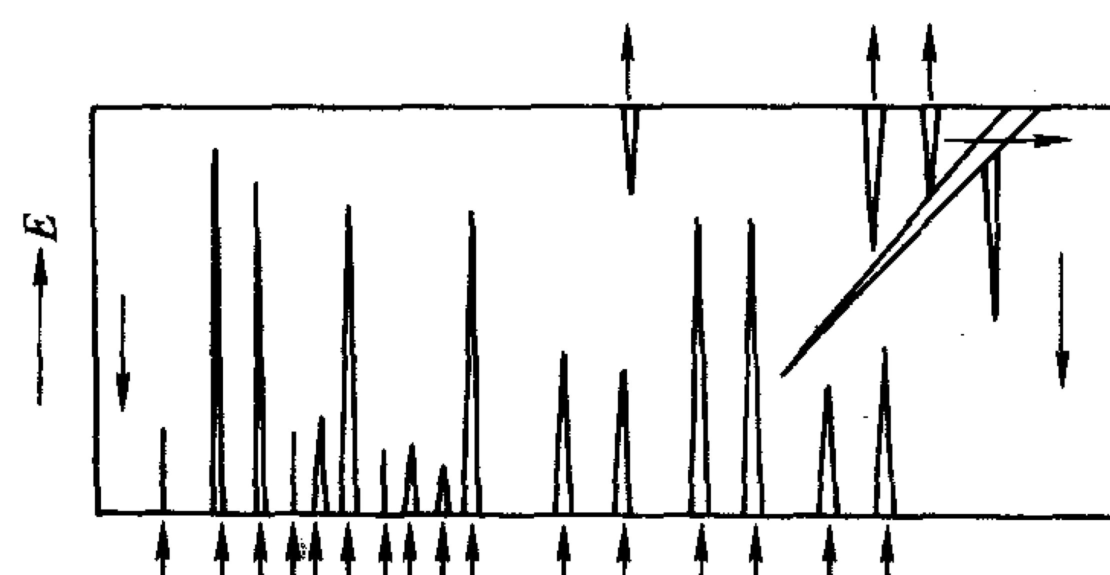


图 3.3-28 $BaTiO_3$ 晶体中反平行新畴的成核和扩展

$BaTiO_3$ 晶体的新畴成核速率与外加电场有关，即：

$$\partial n/\partial t \propto e^{-\alpha/E} \qquad (3.3\text{-}7)$$

式中，α 为活化场强，α 随着自发极化强度的增加而增加，并与温度和试样的厚度有关。$BaTiO_3$ 晶体在室温下的活化场强约为 10^6 V/m 数量级。

新畴向前生长的速度 v 可以近似地表示为：

$$v=\mu\,(E-E_0) \qquad (3.3\text{-}8)$$

式中，μ 为迁移率；E_0 为临界场强。室温下，$BaTiO_3$ 晶体的 μ 值约为 2.5×10^{-4} m^2/（V·s），E_0 约为 4×10^5 V/m。因此 $BaTiO_3$ 中新畴的生长速度要比晶体中的声速小得多。

如果沿着垂直于单畴 $BaTiO_3$ 晶体的自发极化方向加上电场，则在晶体的边缘处同样也将出现若干极化方向与外电场一致的尖劈状新畴。不过这些新畴并不是沿着电场方向发展，而是与电场方向成 45°角延伸。如图 3.3-29 所示。在 90°畴中，成核的临界电场强度与 180°畴相近，约为 4×10^5 V/m 左右。但是与 180°畴中的情况不同，在 90°畴中由于伴随晶格畸变，成核速度随着成核数量的增加而下降，即已出现的畴核越多，新核出现就越困难。实验表明 90°畴的生长速度

较快，接近于声速。90°尖劈状新畴的出现将在晶体内部产生一定的内应力，因此除非这些尖劈状新畴穿透整个晶体，并使其自发应变与相邻的电畴匹配，否则在电场除去后未能穿透整个试样的尖劈状新畴将被逐出晶体。也正是由于相同的原因，90°畴能够在适当的应力作用下成核和生长，但单靠应力还不能把 $BaTiO_3$ 晶体的极化强度重新定向。

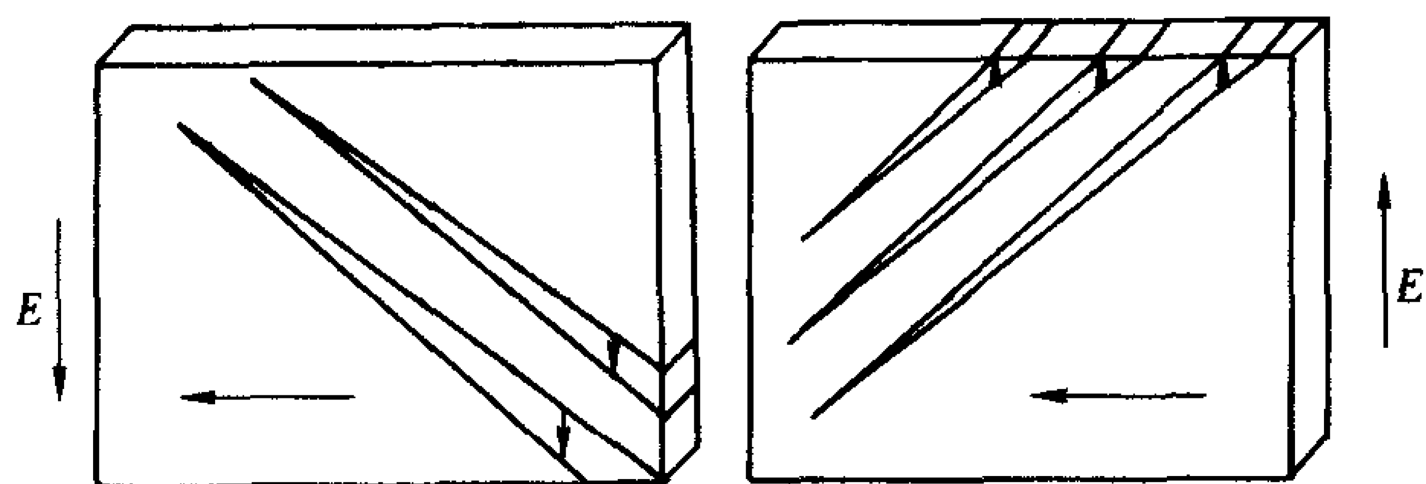


图 3.3-29 $BaTiO_3$ 晶体中正交新畴的成核和扩展

由于90°畴壁较厚，横向侧移所需的活化能只是总畴壁能的一小部分，而且90°畴壁侧向移动所需的临界电场小于尖壁状新畴核所需的临界电场，因此 $BaTiO_3$ 晶体中的90°畴壁可以发生侧向移动。90°畴壁相当于一个孪晶界面，因此90°畴壁移动时，晶体的外形发生变化。

2.3 钛酸钡陶瓷的介电性能

单晶单畴 $BaTiO_3$ 的相对介电常数呈现很强的各向异性，室温下沿极化方向的相对介电常数为 230，垂直极化方向为 4 770。在陶瓷中极化方向随机趋向，按 Lichtenecker 关系式计算的陶瓷的室温介电常数为 1 740，因畴壁振荡等原因实际 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电常数比计算值高，实际制备的 $BaTiO_3$ 陶瓷的室温介电常数依制备条件不同在 2 000 ~ 4 000 之间。有很多因素影响 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电性能，其中包括 Ba/Ti 比、离子取代、晶粒尺寸和内应力等。

（1）Ba/Ti 比影响

在合成 $BaTiO_3$ 粉体时，控制合适的化学计量比非常重要，$BaTiO_3$ 陶瓷的烧结特性、晶粒结构对 Ba/Ti 比很敏感。图 3.3-30 为 $BaO-TiO_2$ 二元系统富钛区域的相图。

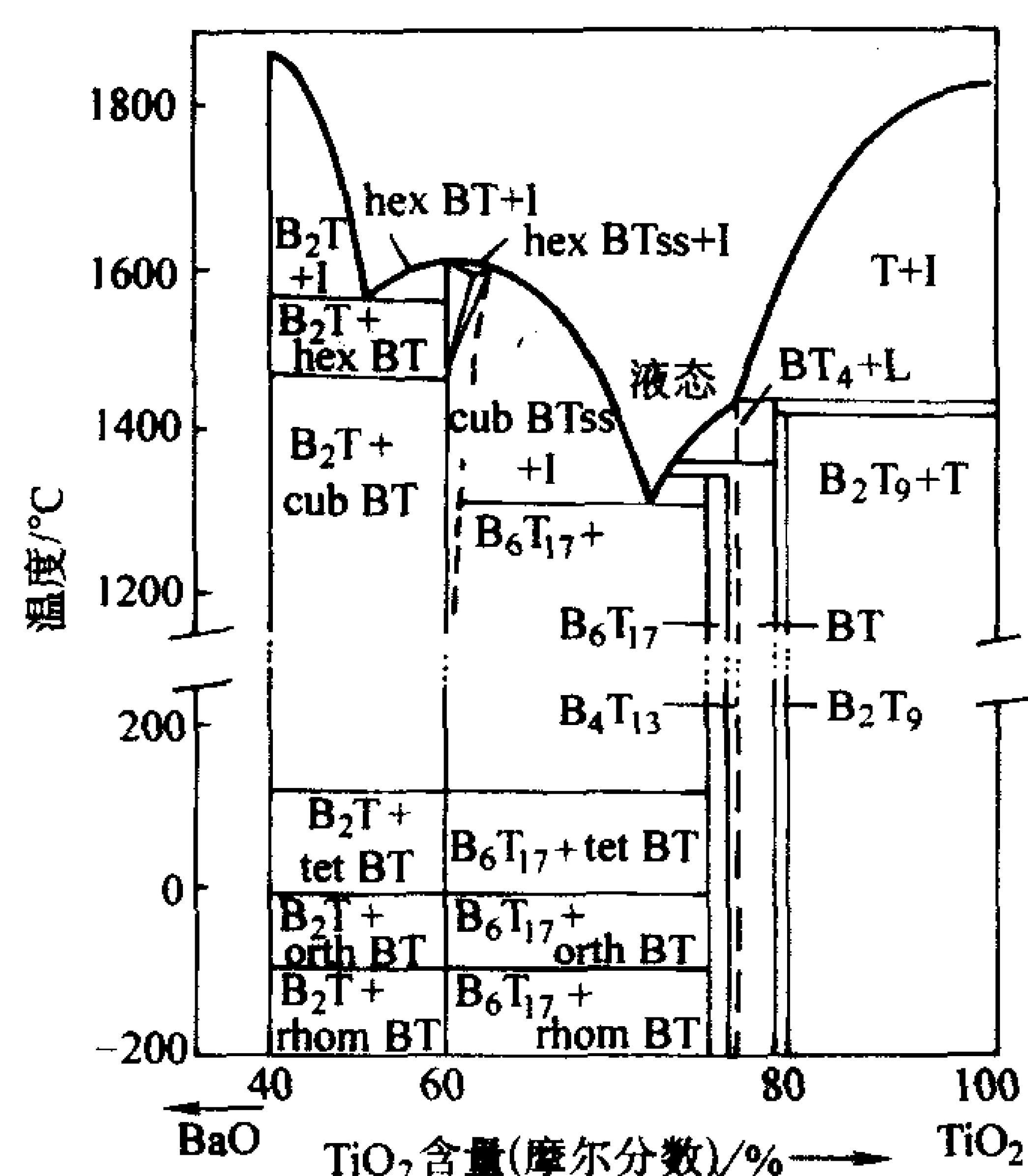


图 3.3-30 $BaO-TiO_2$（>34%）系统相图

从相图可见，过量 BaO 或 TiO_2 在 $BaTiO_3$ 晶格中的溶解度很小，当 TiO_2 过量（Ba/Ti < 1）会形成 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 第二相，该相在 1 320℃左右与 $BaTiO_3$ 形成低共溶物，可通过液相烧结使烧结温度降低至 1 350℃以下，并使晶粒长大和分布不均匀，晶粒尺寸分布范围可达 2 ~ 50 μm。如 BaO 过量（Ba/Ti > 1），则形成 Ba_2TiO_4 晶相，该相与 $BaTiO_3$ 的低共溶温度为 1 563℃，Ba_2TiO_4 通常以第二相形式存在于烧结陶瓷中，使 $BaTiO_3$ 的烧结温度提高（可高达 1 450℃），并抑制晶粒生长，获得晶粒尺寸在 1 ~ 5 μm 的细晶 $BaTiO_3$ 陶瓷。因此在富钛的材料中常常观察到异常晶粒生长，而富钡组成则具有均匀细晶的显微结构。另外，BaO 过量还可使纯 $BaTiO_3$ 的立方到六方的相变温度由 1 570℃降低到约 1 470℃，不过，在掺杂改性的 $BaTiO_3$ 陶瓷中，由于许多取代离子具有稳定立方相的作用，通常情况下，六方相 $BaTiO_3$ 很少出现。

Ba/Ti 比还会影响离子的取代机制，对于一些稀土离子，如 Dy^{3+}，当 Ba/Ti > 1 时，Dy^{3+} 取代 Ti^{4+} 起受主作用，而 Ba/Ti < 1 时，Dy^{3+} 取代 Ba^{2+} 作为施主。

（2）离子取代的影响

在 $BaTiO_3$ 钙钛矿晶格中，处于 A 晶位上的 Ba^{2+} 和处于 B 晶位上的 Ti^{4+} 可以在一定范围内被不同离子取代，这种离子取代对 $BaTiO_3$ 陶瓷的烧结特性和介电性能有显著影响。按照取代离子和被取代离子的电价不同，可分为等价取代和不等价取代，其中不等价取代又分为施主离子取代和受主离子取代。

1）等价取代 $BaTiO_3$ 中的 Ba^{2+} 可以被半径为 0.13 ~ 0.16 nm 的 Pb^{2+}、Sr^{2+}、Ca^{2+} 等取代，而 Ti^{4+} 也可以被半径为 0.06 ~ 0.075 nm 的 Zr^{4+}、Hf^{4+}、Sn^{4+} 等取代，由于取代离子与被取代离子具有相同的电价，取代后不会造成电价不平衡，可以在很大组成范围内进行取代。但是，取代离子与被取代离子半径的差异，必然引起晶格结构畸变，因此取代的结果会引起 $BaTiO_3$ 相变温度和介电性能的变化，图 3.3-31 为几种主要等价离子取代对 $BaTiO_3$ 相变温度的影响。

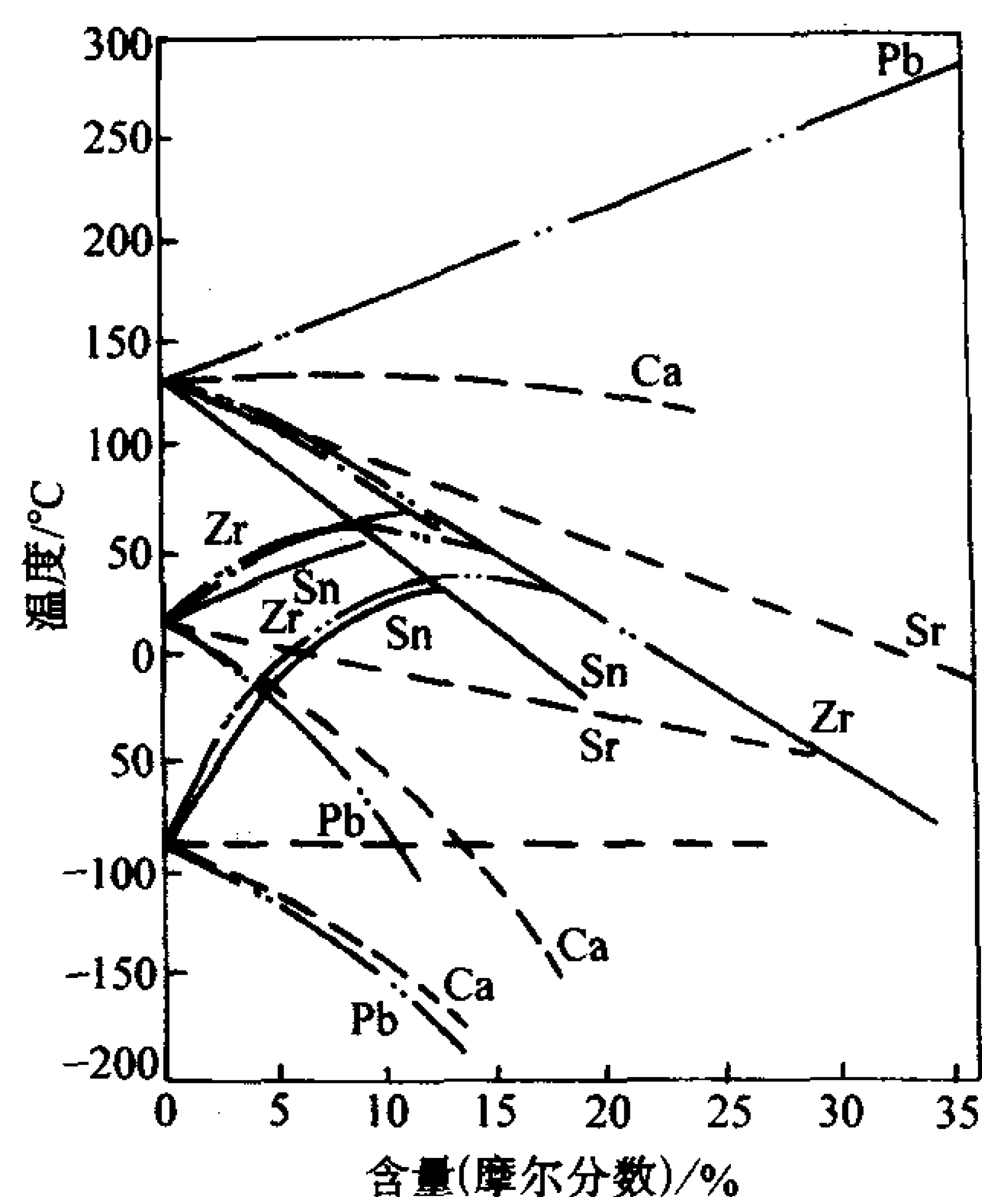


图 3.3-31 $BaTiO_3$ 相变温度与等价离子取代的关系

可见，Pb 取代使第一相变温度（居里温度）提高，而 Sr、Zr、Sn 取代使居里温度降低，Ca 对居里温度影响不大，等价离子的取代对第二和第三相变点的影响相对复杂。这种能使相变温度变化的添加物在工业中通常称为移峰剂，在实际的 $BaTiO_3$ 陶瓷组成设计中，通常选用合适的移峰剂使居里温度或转变温度移到使用温度范围内，以便获得最优化的介电性能，如高的介电常数、低的介质损耗和好的温度稳定性。$BaTiO_3$ 陶瓷常用的移峰剂及其移峰效果列入表 3.3-4 和表 3.3-5。

图 3.3-32 为 Sr 取代对 $BaTiO_3$ 的居里温度和介电常数随 Ba 含量的变化情况，表明 Sr 取代 Ba 后使居里温度降低，但适当取代后会使峰值介电常数显著提高。

A.Simon 等系统总结了等价取代钛酸钡陶瓷的相变特

表 3.3-4 $BaTiO_3$ 中常用的移峰剂

A/B 位离子及半径/0.1 nm	Ti^{4+} (0.64)	Zr^{4+} (0.87)	Sn^{4+} (0.74)
Ba^{2+} (1.43)		$BaZrO_3$	$BaSnO_3$
Pb^{2+} (1.32)	$PbTiO_3$		$PbSnO_3$
Sr^{2+} (1.27)	$SrTiO_3$	$SrZrO_3$	$SrSnO_3$
Ca^{2+} (1.06)	($CaTiO_3$)	$CaZrO_3$	$CaSnO_3$
Cd^{2+} (1.06)	$MgTiO_3$		$CdSnO_3$
Cu^{2+} (0.96)			$CuSnO_3$
Zn^{2+} (0.74)	$Bi_{2/3}TiO_3$		$ZnSnO_3$
Ni^{2+} (0.78)			$NiSnO_3$
La^{3+} (1.22)	$La_{2/3}TiO_3$		

表 3.3-5 不同元素对 $BaTiO_3$ 转变点的移动作用

取代特点	引入元素	取代位置	取代极限（格点数）/%	1%格点被取代时各转变点的移动量（或称移动率）/℃		
				第一转变点	第二转变点	第三转变点
等数等价	Pb	A	100	+3.7	-9.5	-6.0
	Sr	A	100	-3.7	-2.0	0
	Ca	A	21	+…	-6.7	-6.0
	Zr	B	100	-5.3	+7.0	+18
	Sn	B	100	-8.0	+7.0	+16
	Hf	B	100	-8.0	+7.0	+16
等数不等价	$K_{1/3}Nd_{1/3}$	A	>15	约-10	-8.0	约-6.0
	$K_{1/3}La_{1/3}$	A	>15	约-15	-8.0	约-6.0
	$Fe_{1/2}Ta_{1/2}$	B	100	-15	约-2	约+6
	$Co_{1/2}W_{1/2}$	B	>50	约-30	约-2	约+6
等数等价补偿	LaAl	A，B	25	-25	约+12	+35
	KNb	A，B	100	-9.0	约+12	+35
不等数不等价A缺位	La	A	>15	-18		
	Nb	B	14	-26	+12	+25
	Ta	B	14	-29	约+12	+25

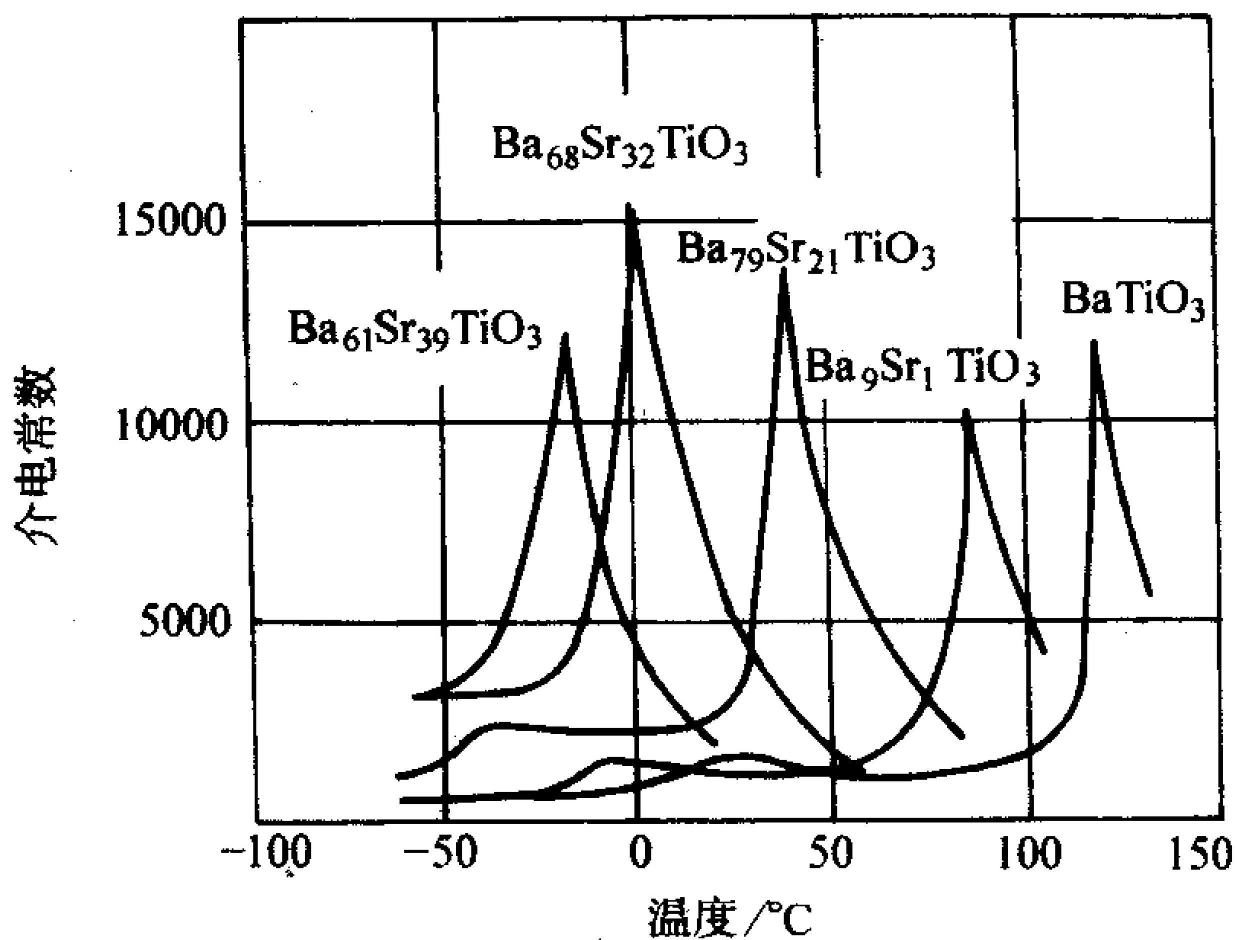


图 3.3-32 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ 的介电温度关系随 Ba 含量的变化情况

征，指出 A 位等价取代的钛酸钡陶瓷，如（Ba，Sr）TiO_3 等材料的铁电－顺电相变符合居里－外斯定律，Sr 的引入不会导致钛酸钡陶瓷铁电相变的弥散特性，一定量 B 位离子取代的钛酸钡陶瓷如 Ba（Zr，Ti）O_3、Ba（Sn，Ti）O_3、Ba（Hf，Ti）O_3 等则表现出强烈的弥散相变特征，并且相变弥散的程度与掺杂元素的种类和掺杂剂量有关。

图 3.3-33 为 $BaTiO_3$ 中 Zr 取代 Ti 引起介电性能的变化，显示 Zr^{4+} 取代 Ti^{4+} 后不仅使相变温度降低，而且使介温峰宽化。图 3.3-34 为 $BaLa_{0.05}(Ti_{0.9875-y}Zr_y)O_3$ 陶瓷的介电－温度关系，可见 Zr^{4+} 取代 Ti^{4+} 使介电温谱呈现弛豫特性。

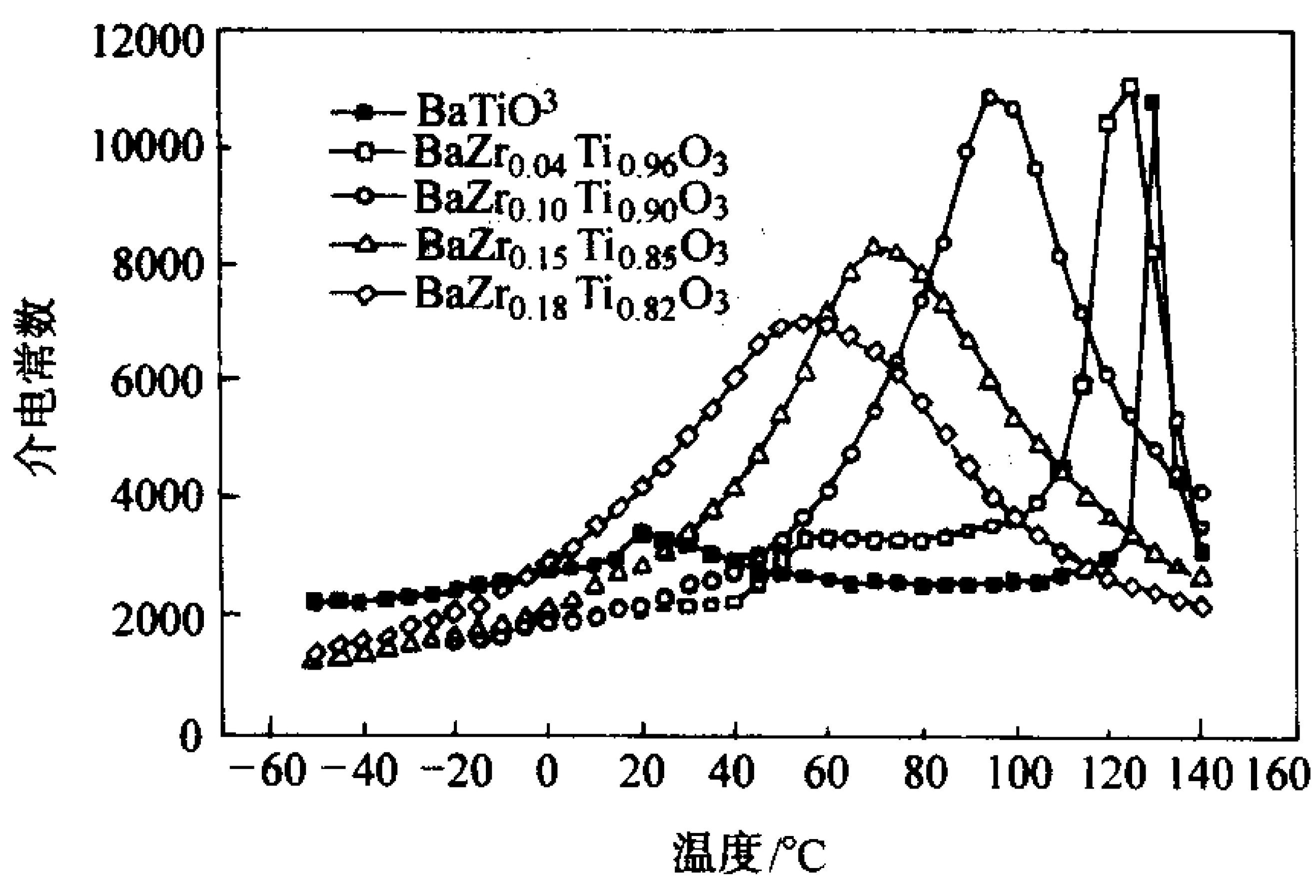


图 3.3-33 Ba(Zr,Ti)O_3 陶瓷的介电－温度关系

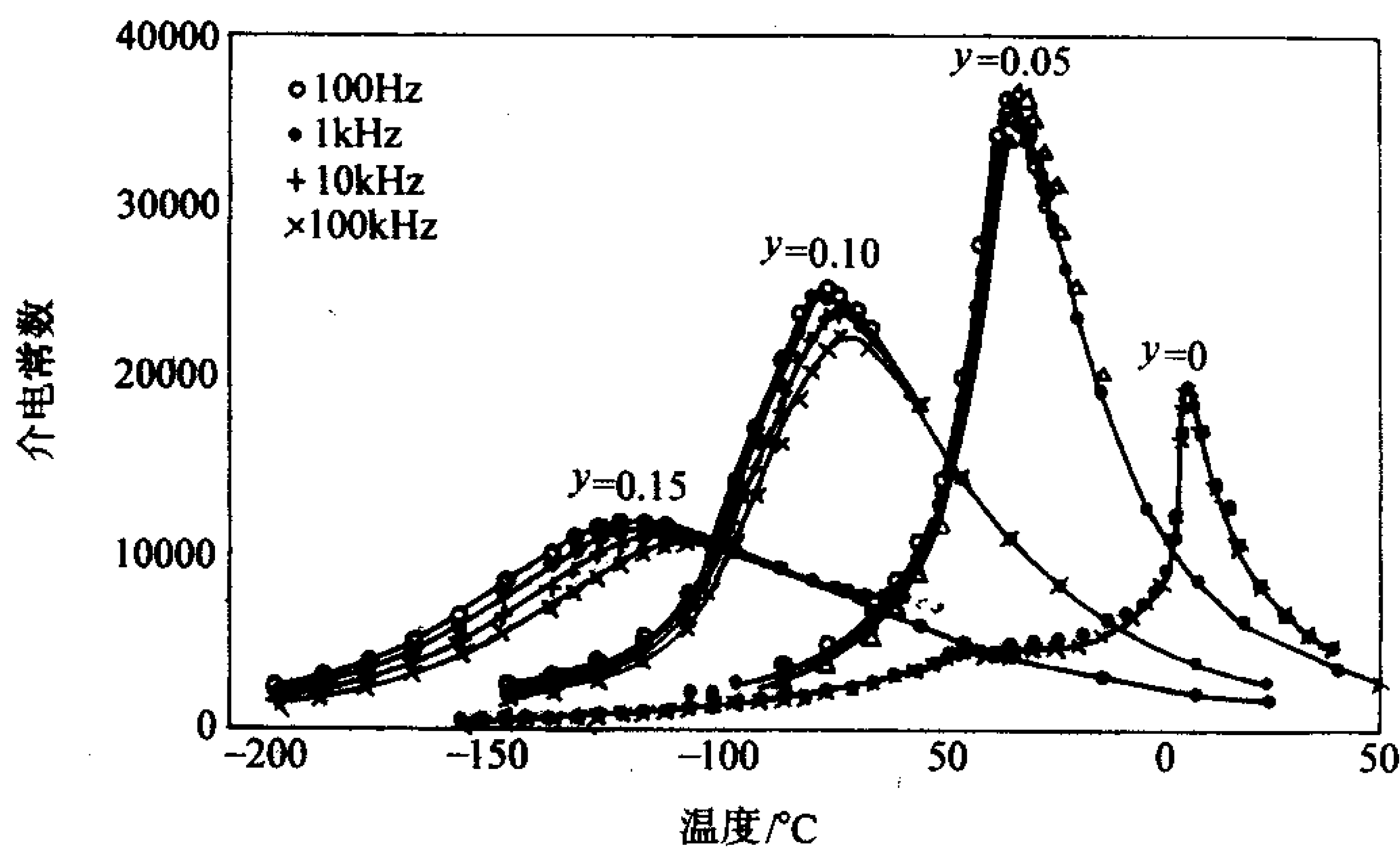


图 3.3-34 $BaLa_{0.05}(Ti_{0.9875-y}Zr_y)O_3$ 陶瓷的介电－温度关系

在 $BaTiO_3$ 晶格中 Ti 位和 Ba 位取代对相变所显示的不同影响效果，即前者使相变弥散，而后者保持尖锐的相变峰，可从 $BaTiO_3$ 陶瓷中阳离子在不同晶位取代造成的氧八面体畸变得到解释。由于 Ba^{2+} 半径较大，$BaTiO_3$ 中氧八面体的

堆积并不很致密，当 Ba^{2+} 被半径较小的 Sr^{2+} 或 Ca^{2+} 取代后，邻近的氧离子将向取代离子移动，使结构的堆积密度提高。这样使处在氧八面体中的 Ti^{4+} 沿［111］方向的移动空间缩小，进而抑制了 Ti^{4+} 沿［111］方向的振动，而沿［100］方向的畸变不大，因此极化强度在接近 T_c 温度处极易诱发，表现出尖锐的介电响应峰。对于半径较大的离子（如 Zr^{4+} 或 Sn^{4+}）取代 Ti^{4+} 的情况，会产生不同的氧八面体畸变，由于取代离子的半径大于 Ti^{4+}，邻近氧离子会沿［100］方向向邻近的氧八面体中心移动，Ti^{4+} 沿该轴向的位移空间将会大大减小，这样会抑制了 Ti^{4+} 沿［100］方向的振动，导致弥散相变特征。

B 位离子取代所表现出的相变弥散特性和介温峰宽化，常被用于改善 $BaTiO_3$ 陶瓷的温度稳定性。

2）不等价取代　取代离子与被取代离子具有不同的电价和离子尺寸，因此在 $BaTiO_3$ 晶格中的固溶度往往很小，这些添加物往往富集在晶界附近，抑制晶界迁移，阻止晶粒生长。当添加剂浓度或烧结温度足够高时，这些离子扩散进晶格中，按照电价补偿机制和制备条件，形成施主、受主、氧空位或阳离子空位等缺陷。

① 施主取代　不等价离子的取代，由于电价不平衡，一般会影响 $BaTiO_3$ 陶瓷的电阻率。对于高纯度的 $BaTiO_3$，如果以离子半径与 Ba^{2+} 相近的三价离子（如 La^{3+}、Nd^{3+}、Sm^{3+}、Dy^{3+}、Y^{3+}、Bi^{3+}、Sb^{3+} 等）取代 Ba^{2+} 或以离子半径与 Ti^{4+} 相近的五价离子（如 Ta^{5+}、Nb^{5+}、Sb^{5+} 等）取代 Ti^{4+}，当取代量少于 0.5%（摩尔分数）时，会使 $BaTiO_3$ 陶瓷的电阻率下降成为 n 型半导体。当高价离子的取代量较高时，如超过 0.5%（摩尔分数），$BaTiO_3$ 陶瓷的电阻率又会重新提高。施主离子取代会显著影响 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电性能，如图 3.3-35 为 La 掺杂 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电温度特性，可见 La^{3+} 取代 Ba^{2+} 可以显著提高峰值介电常数，并使居里温度降低，介电常数的提高一般认为与形成 B 位离子空位有关。

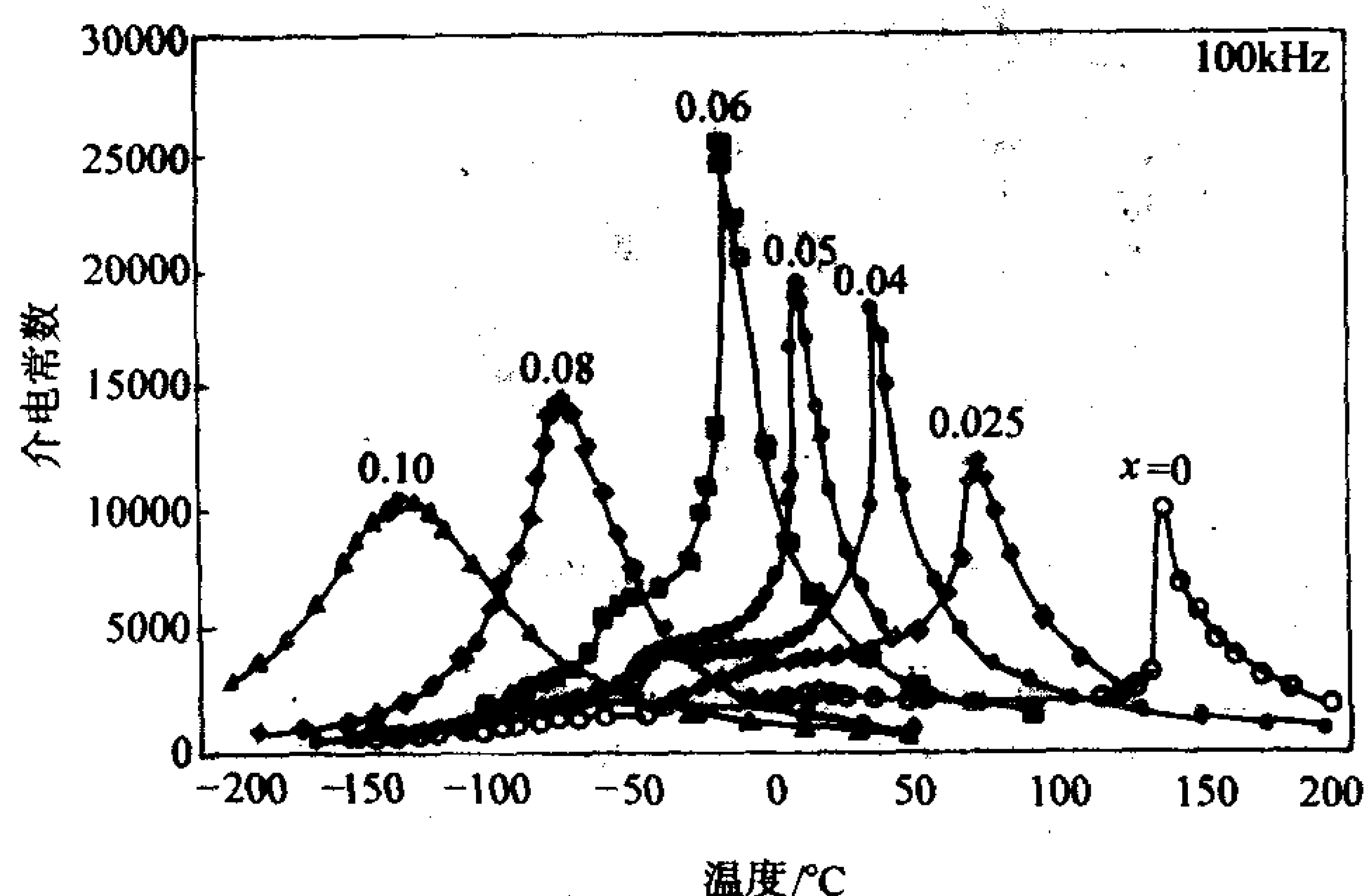


图 3.3-35　$Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ 陶瓷的介电常数随温度的变化

实际中，通常利用稀土离子的不等价取代对介电极化的增强作用，结合 B 位离子取代使介电峰宽化的作用，来获得高介电常数的 $BaTiO_3$ 基电容器瓷料，前者用于提高介电常数，而后者用于改善温度稳定性。如图 3.3-36a、b 为 Sm_2O_3 和 Yb_2O_3 掺杂对于 $BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$ 介温性能的影响，由此可以获得高介电常数、具有 Y5V 温度特性的电容器介质材料。

② 受主取代　与 Ba^{2+} 半径相近的一价离子（如 K^+、Na^+ 等）或与 Ti^{4+} 相近的三价离子（如 Cr^{3+}、Ga^{3+}、Mn^{3+}、Co^{3+}、Fe^{3+} 等）也可以分别取代 Ba^{2+} 和 Ti^{4+}，作为受主。受

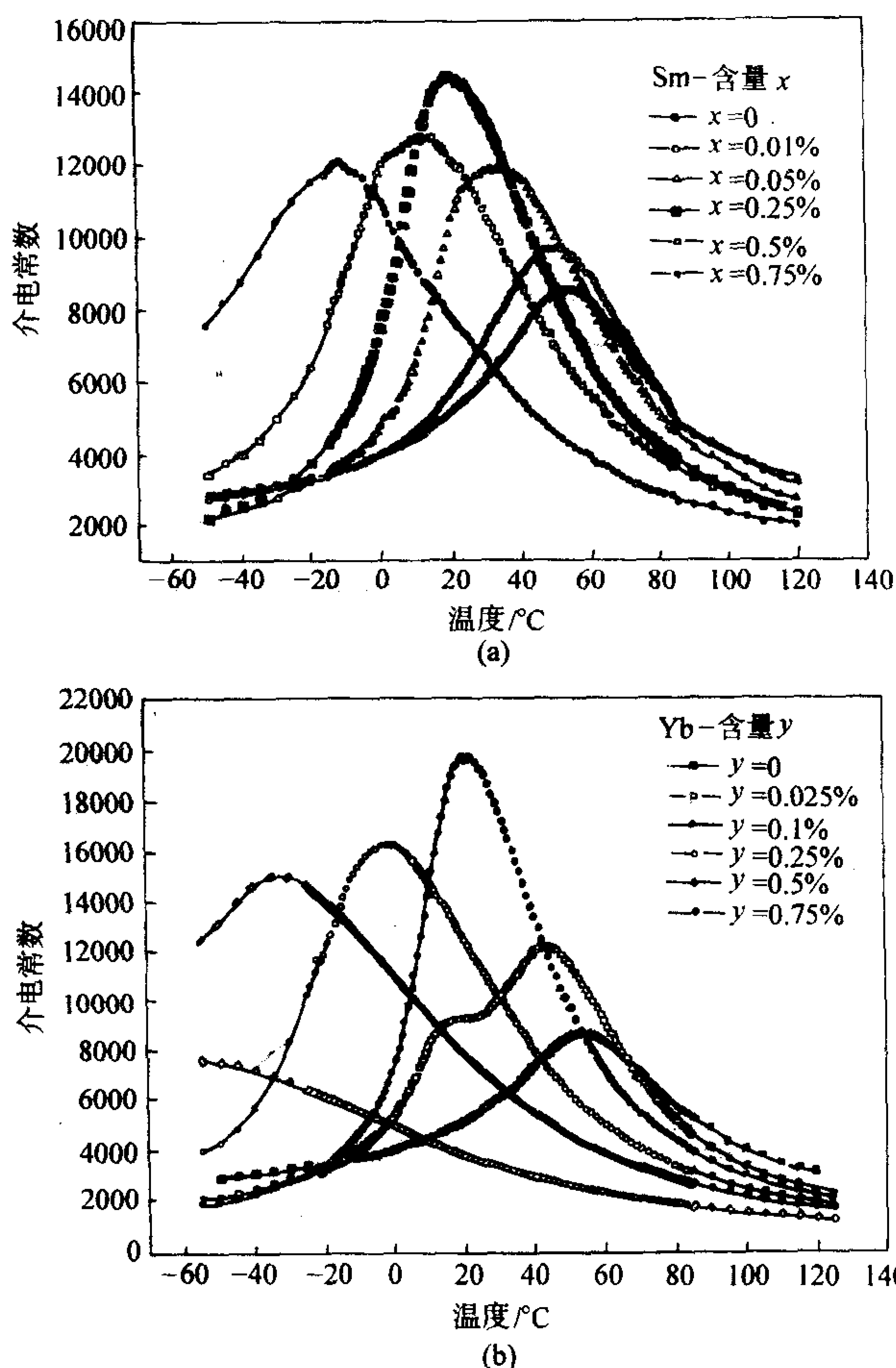
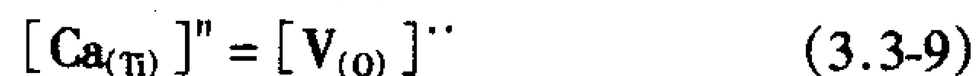


图 3.3-36　Sm^{3+} 和 Yb^{3+} 取代对于 $BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$ 陶瓷介温性能的影响

主离子取代在晶格中产生氧空位，以补偿电荷的不平衡。受主离子的取代也会引起 $BaTiO_3$ 陶瓷介电性能的显著变化，如使居里温度降低、相变峰宽化等。

实际上，离子的取代还受 Ba/Ti 比的影响，如在（Ba，Ca）(Ti，Zr）O_3 中，离子半径较大的 Ca^{2+} 通常等价取代 Ba^{2+}，但当 Ba/Ti > 1 时，Ca^{2+} 可以取代 Ti^{4+} 作为受主掺杂。受主取代往往形成氧空位以维持电平衡，如：



$$[Ca_{(Ti)}]'' = [V_{(O)}]^{\cdot\cdot} \tag{3.3-9}$$

氧空位的形成会加速 $BaTiO_3$ 陶瓷的老化及在直流电场下的性能退化。

在 $BaTiO_3$ 陶瓷中，通常加入约 0.5%（摩尔分数）的 MnO_2，高温下 Mn^{4+} 离子转变为 Mn^{3+} 或 Mn^{2+}，Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 取代 Ti^{4+}，作为受主，使 $BaTiO_3$ 陶瓷的介质损耗降低。

利用受主掺杂可以提高 $BaTiO_3$ 陶瓷的抗还原性，从而实现 $BaTiO_3$ 与贱金属内电极共烧制备多层陶瓷电容器。

（3）晶粒尺寸对 $BaTiO_3$ 陶瓷介电性能的影响

晶粒尺寸对 $BaTiO_3$ 铁电陶瓷的介电常数有显著影响，图 3.3-37 为不同晶粒尺寸 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电常数随温度的变化。可见，在一定范围内细晶结构可提高室温介电常数，该介电常数的提高主要起因于晶粒内应力的贡献。

当 $BaTiO_3$ 晶粒冷却经过居里温度时，c 轴伸长，a 轴缩短，由于周围晶粒的约束，在晶粒中产生约束内应力，该内应力可通过形成 90°铁电畴而得以释放。在大晶粒中，大部分内应力可以通过该种机制释放。当晶粒尺寸降低时，由于电畴尺寸正比于粒径的平方根，畴尺寸变小，所以晶粒越

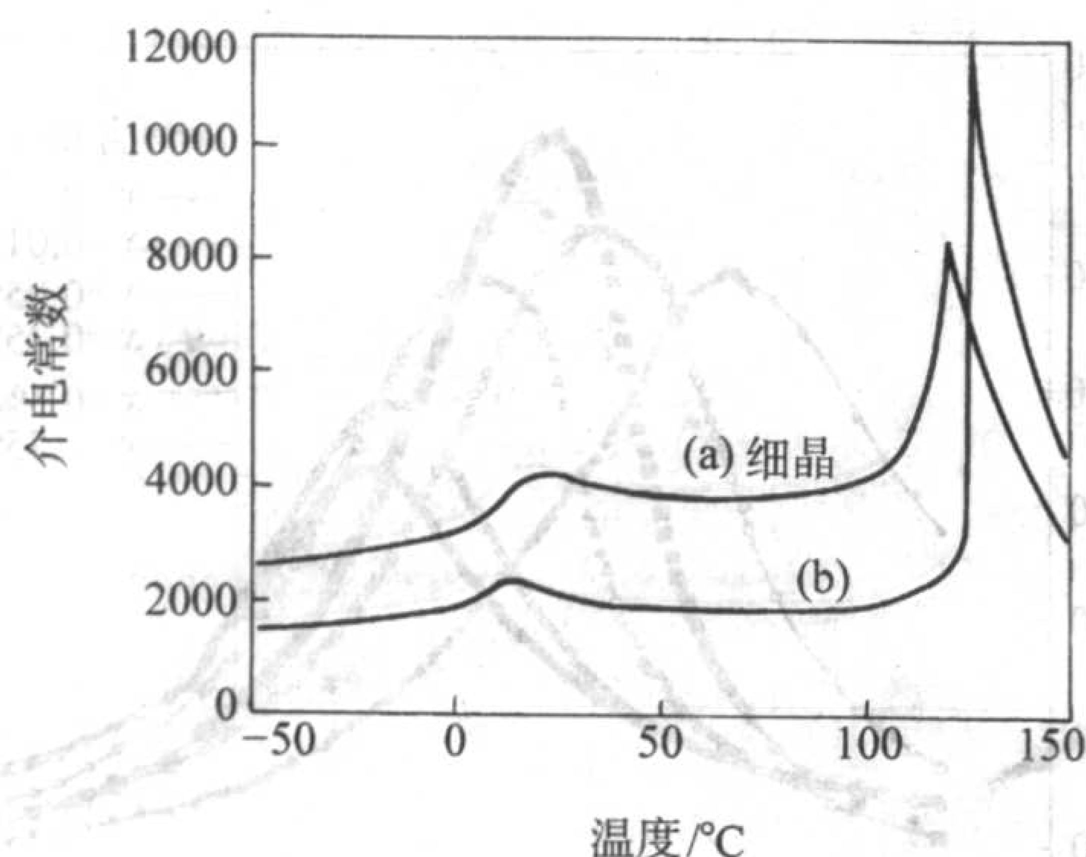


图 3.3-37 不同晶粒尺寸 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电常数

小，未释放的应力越大，从热力学分析知，内应力可使铁电体的介电常数提高。当晶粒进一步减小时，其晶体结构接近于立方，使介电常数减小，因此 $BaTiO_3$ 陶瓷的室温介电常数在晶粒为 0.7 μm 时出现峰值。图 3.3-38 显示纯 $BaTiO_3$ 陶瓷介电常数的尺寸效应。

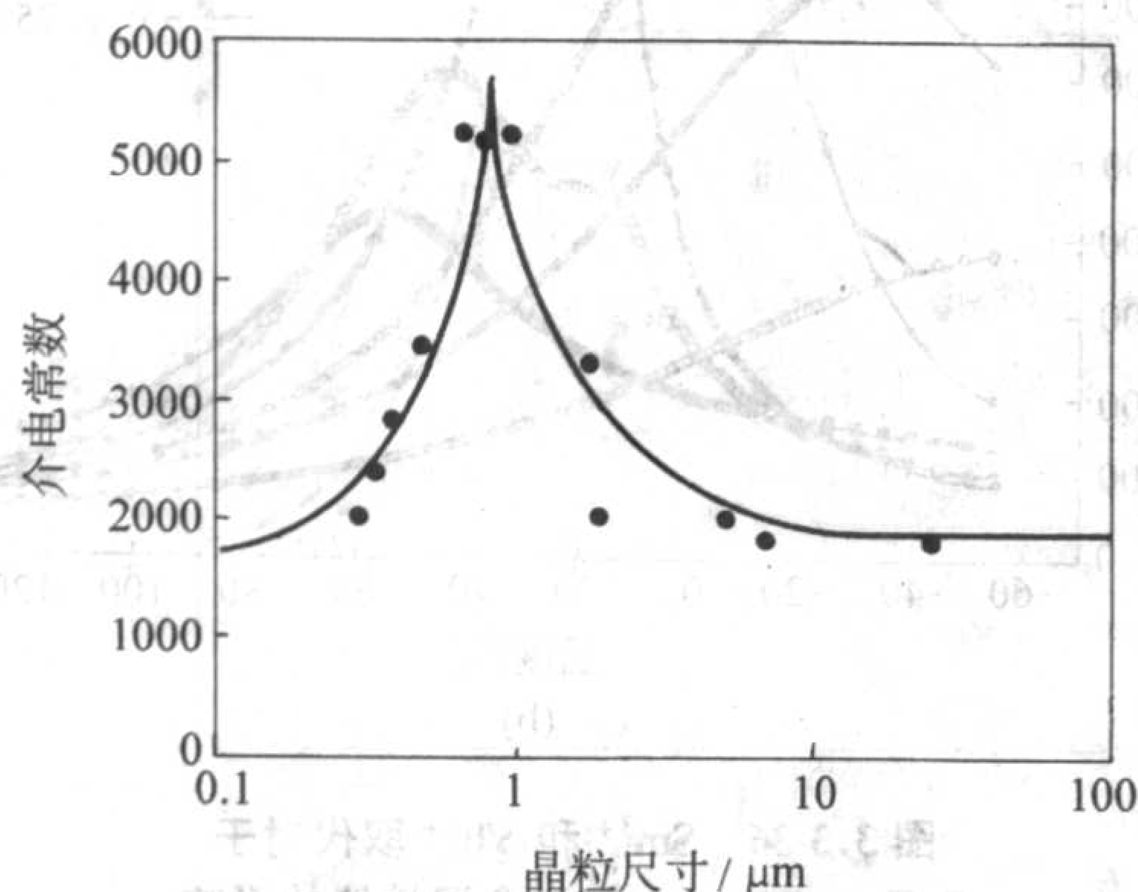


图 3.3-38 纯 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电常数的尺寸效应示意图

(4) 应力对介电性能的影响

施加等静压可以在 $BaTiO_3$ 陶瓷中产生应力，等静压对 $BaTiO_3$ 陶瓷介电性能的影响与晶粒尺寸的影响相似。Goswami、Samara 和 Merz 等发现，增大压力可使立方相的介电常数增加，而四方相的介电常数降低，并使介质损耗增大，居里温度和四方－正交转变温度降低，同时，对居里峰具有压峰作用。应力对晶体结构也有显著影响，压应力有利于立方相的形成，而张应力可促使四方相形成。Samara 根据 Clausius-Clapeyron 方程计算了居里温度随压力的变化关系，如图 3.3-39 显示了 $BaTiO_3$ 的相变温度随施加等静压力的关系图。

烧结 $BaTiO_3$ 陶瓷冷却经过立方－四方转变温度时，由于体积受到约束，在陶瓷体中会发展内应力，该内应力具有各向异性，沿 c 轴为均匀的压应力，而沿 a 轴为张应力。该应力状态抑制了四方单胞的自发形变，同时使居里温度降低、介电常数增大。

内应力大小一般取决于晶粒尺寸、电畴形态和电畴数量。当晶粒尺寸减小时，内应力增大，90°畴的数量相应减少。在细晶陶瓷（<1 μm）中，不存在 90°畴，铁电转变应变不能通过形成 90°畴得以释放。

2.4 钛酸钡陶瓷中的芯-壳结构

$BaTiO_3$ 陶瓷的芯－壳结构首先是由 Kahn 等在 ZrO_2 掺杂 $BaTiO_3$ 陶瓷中发现的，随后许多研究人员又在掺杂 $CdBi_2Nb_2O_9$、$Bi_4Ti_3O_{12}$、Bi_2O_3+ZnO、$Bi_2O_3+Nb_2O_5$ 和 CeO_2 等掺杂的 $BaTiO_3$ 陶瓷中陆续发现，成为掺杂 $BaTiO_3$ 陶瓷中一种

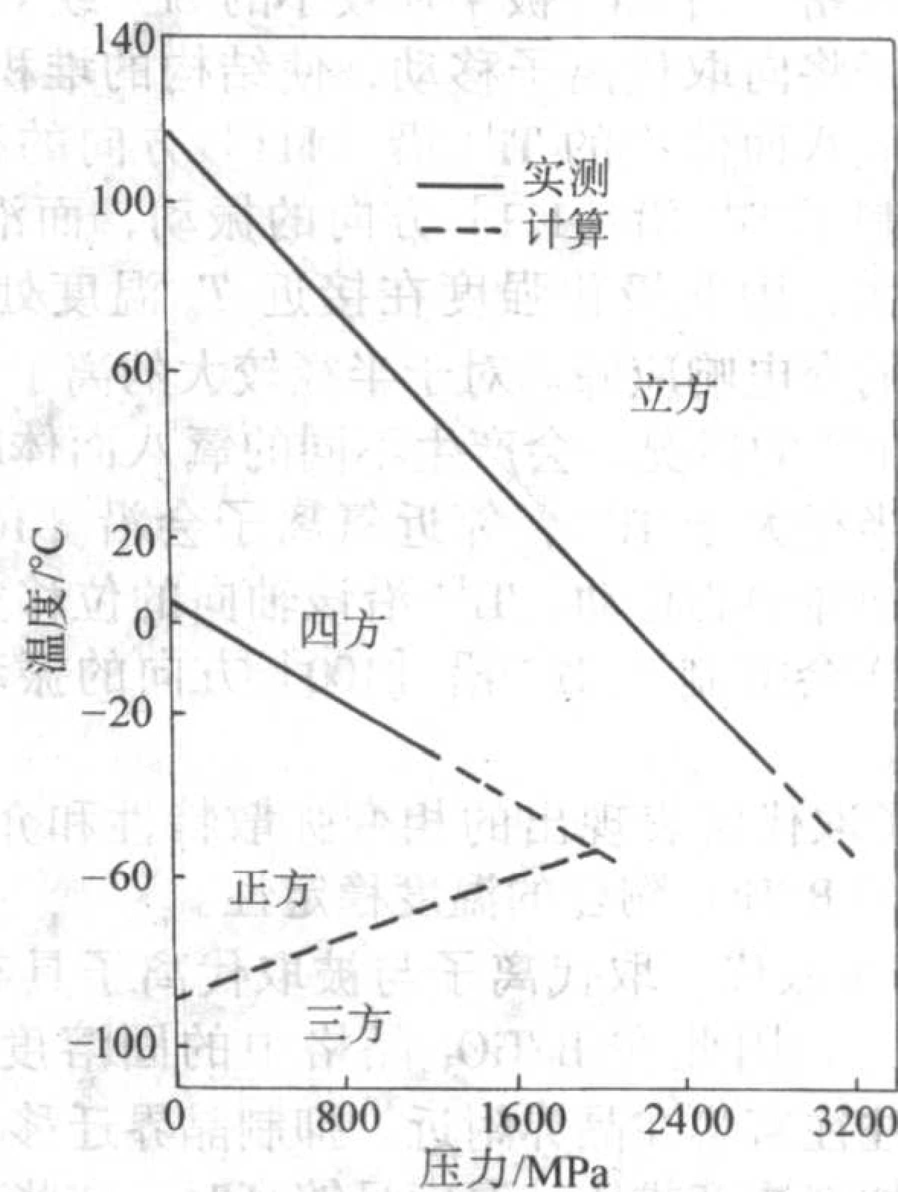


图 3.3-39 $BaTiO_3$ 的转变温度与压力的关系

普遍的结构特征。如图 3.3-40 显示的是一种 Nb_2O_5-Co_2O_3 掺杂 $BaTiO_3$ 陶瓷的电畴结构，可见在某些晶粒中心显示铁电畴结构，而在晶粒边缘区域不存在电畴，为顺电相，表现出典型的芯－壳结构，即芯区为铁电相，而壳区为顺电相，因此整个陶瓷材料实际上可视为由铁电相和顺电相构成的“复相陶瓷”。



图 3.3-40 Nb_2O_5－Co_2O_3 掺杂 $BaTiO_3$ 陶瓷电畴结构

进一步分析表明，芯－壳结构中的芯区和壳区具有不同的化学组成，如图 3.3-41 为上述 Nb_2O_5-Co_2O_3 掺杂 $BaTiO_3$ 陶瓷中一个晶粒的芯－壳结构示意图及其成分分布。可见，晶粒的铁电芯区为贫 Nb、Co 区，而壳区则为富 Nb、Co 区。

D. Hennings 等在 $CdBi_2Nb_2O_9$ 添加的 $BaTiO_3$ X7R 材料中也发现了芯－壳结构，TEM 观察表明：其芯为具有电畴结构的铁电相，半径约 0.3～0.5 μm；而壳区为非铁电成分。EDX 结果证实芯为贫 Cd、Bi、Nb 区，壳为富 Cd、Bi、Nb 区。

芯-壳结构的形成过程比较复杂，一般认为与陶瓷烧结过程中的溶解－淀析和奥斯特瓦尔德（Ostwald）生长有关，芯-壳结构的形成，不仅需要液相的存在、$BaTiO_3$ 在液相中的溶解度、$BaTiO_3$ 与添加物的再淀析等要素，还要有晶粒生长的受限过程以及限制添加物由互扩散而形成均匀结构，当上述各条件达到平衡后，就会形成芯-壳结构。

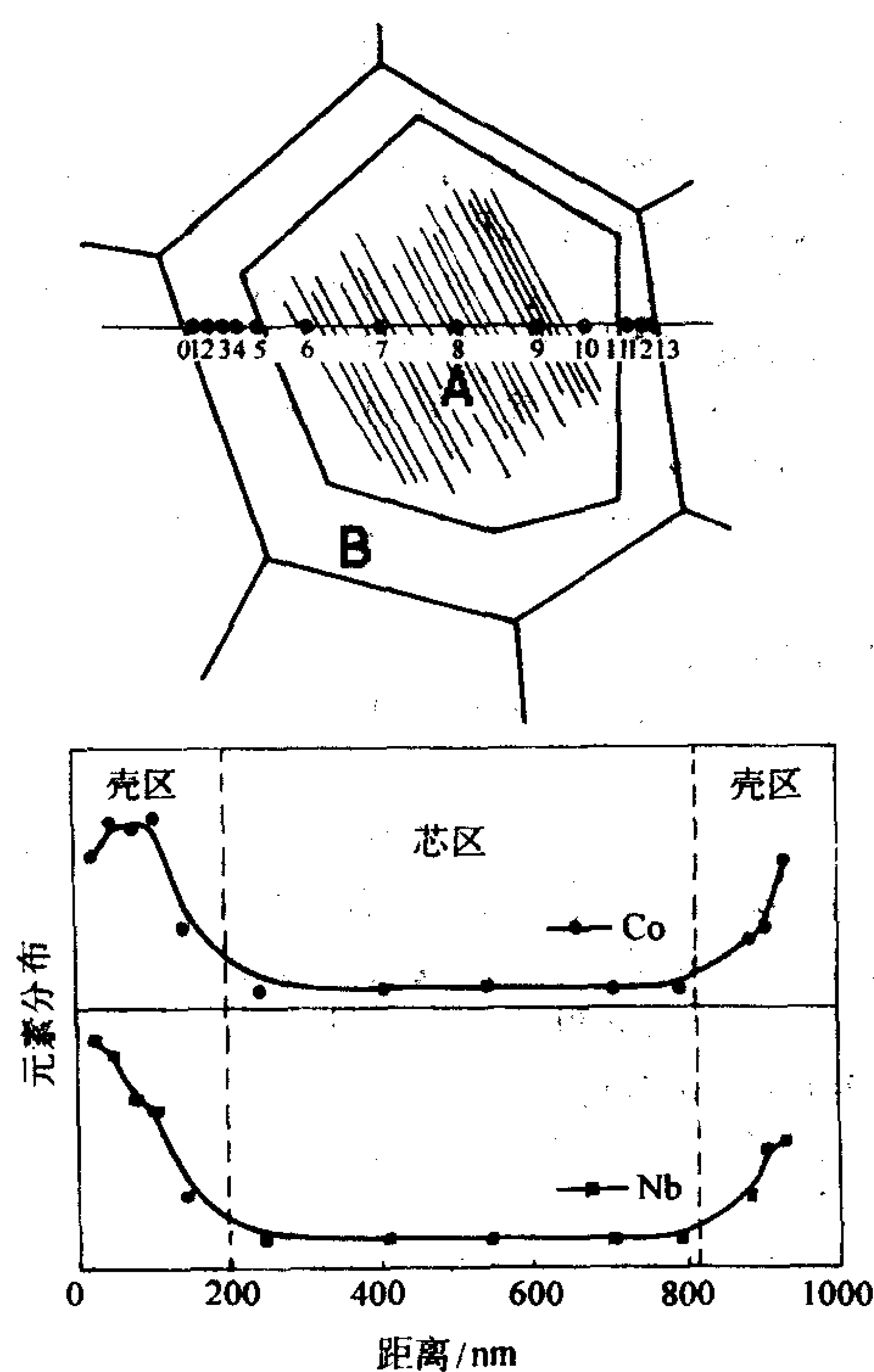


图 3.3-41 Nb_2O_5-Co_2O_3 掺杂 $BaTiO_3$ 陶瓷芯-壳结构示意图及其成分分布

由于芯区几乎保持了纯 $BaTiO_3$ 的铁电相，其介电性能也保持了纯 $BaTiO_3$ 的介电特性，而壳区则为 Nb、Co 等取代的 $BaTiO_3$，其介电峰移向室温附近，因此室温下壳区并不呈现电畴结构。所以 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电常数可以用 Lichetenecker 经验公式计算得到：

$$\lg\varepsilon = V_1\lg\varepsilon_1 + V_2\lg\varepsilon_2 \qquad (3.3\text{-}10)$$

式中，V_1，V_2，ε_1，ε_2 分别代表芯区铁电相和壳区顺电相的体积分数和介电常数，该公式可用来模拟材料的介电常数随温度的变化，两相的体积分数可由 TEM 观察得到。通过合理控制芯区和壳区的尺寸，有效地改善 $BaTiO_3$ 陶瓷的温度稳定性。在工业上就是利用掺杂 $BaTiO_3$ 所特有的芯-壳结构，通过控制工艺条件获得具有 X7R 温度特性（－55～＋125℃范围内，电容变化率＜±15%）的电容器瓷料。

由于芯-壳结构的形成实际上是一个动力学过程，因此烧结温度和保温时间等动力学因素会影响芯区和壳区的尺寸，进而影响陶瓷的介电温度特性。如图 3.3-42 为不同温度烧结的 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电温度关系。

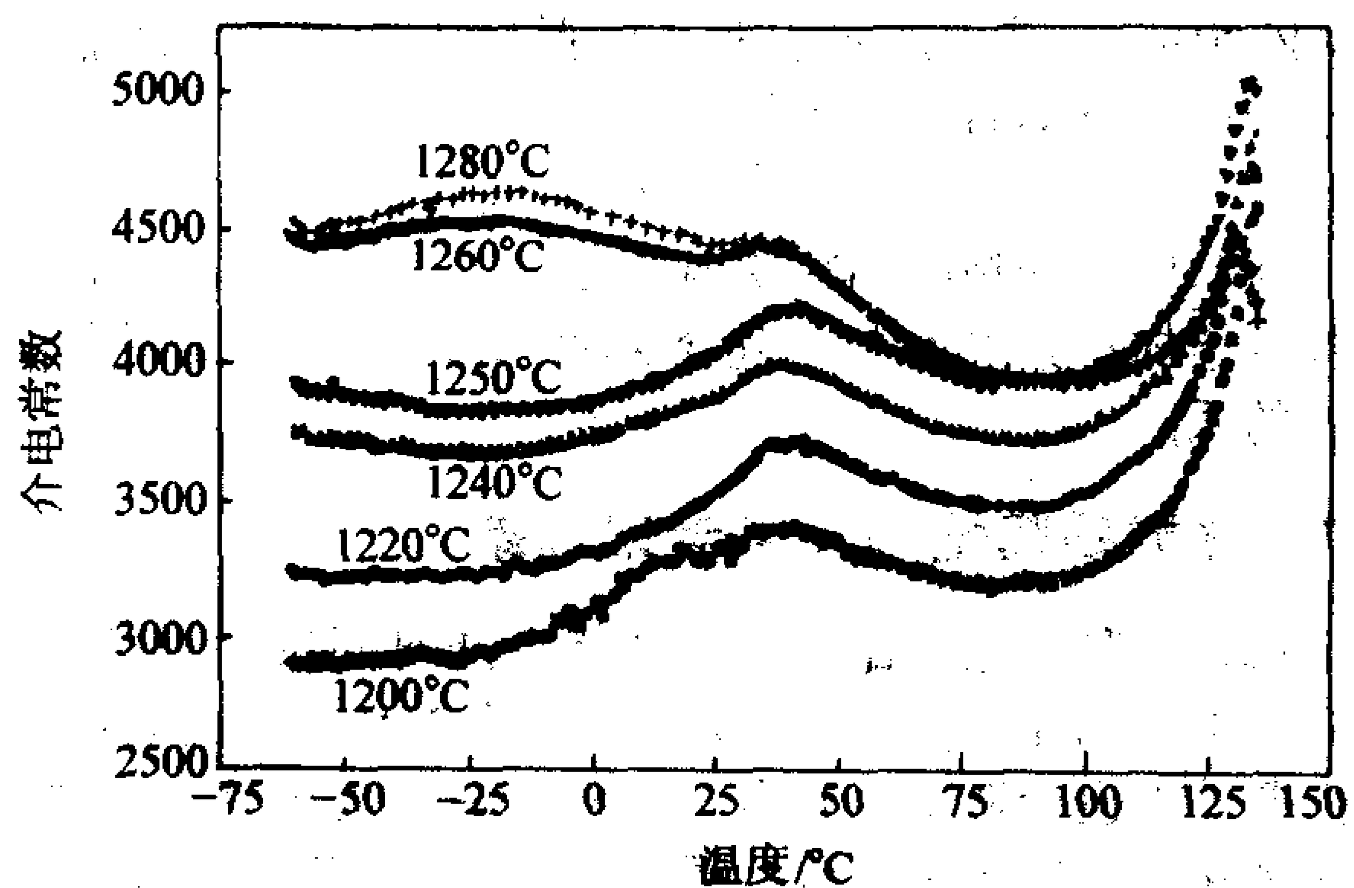
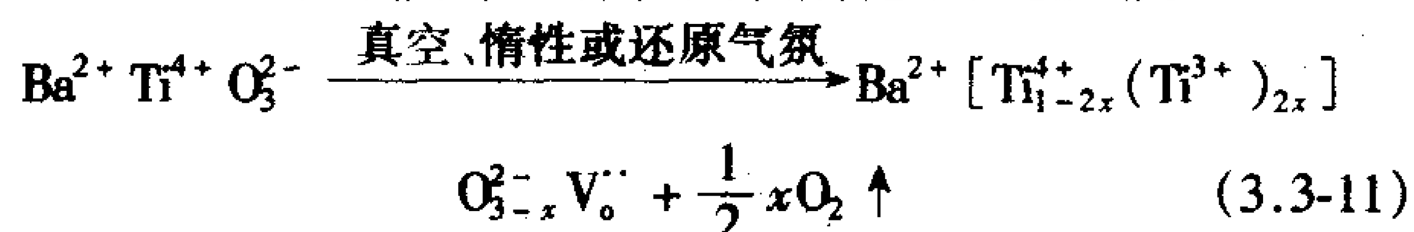


图 3.3-42 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电曲线随烧结温度的变化

2.5 钛酸钡的缺陷结构与抗还原性

$BaTiO_3$ 陶瓷在真空、惰性气氛或还原气氛中烧成时，Ti^{4+} 会被还原 Ti^{3+}，伴随这一过程其电阻率会显著降低到 $10^0 \sim 10^3\ \Omega\cdot cm$，成为半导体，其缺陷化学反应式为：

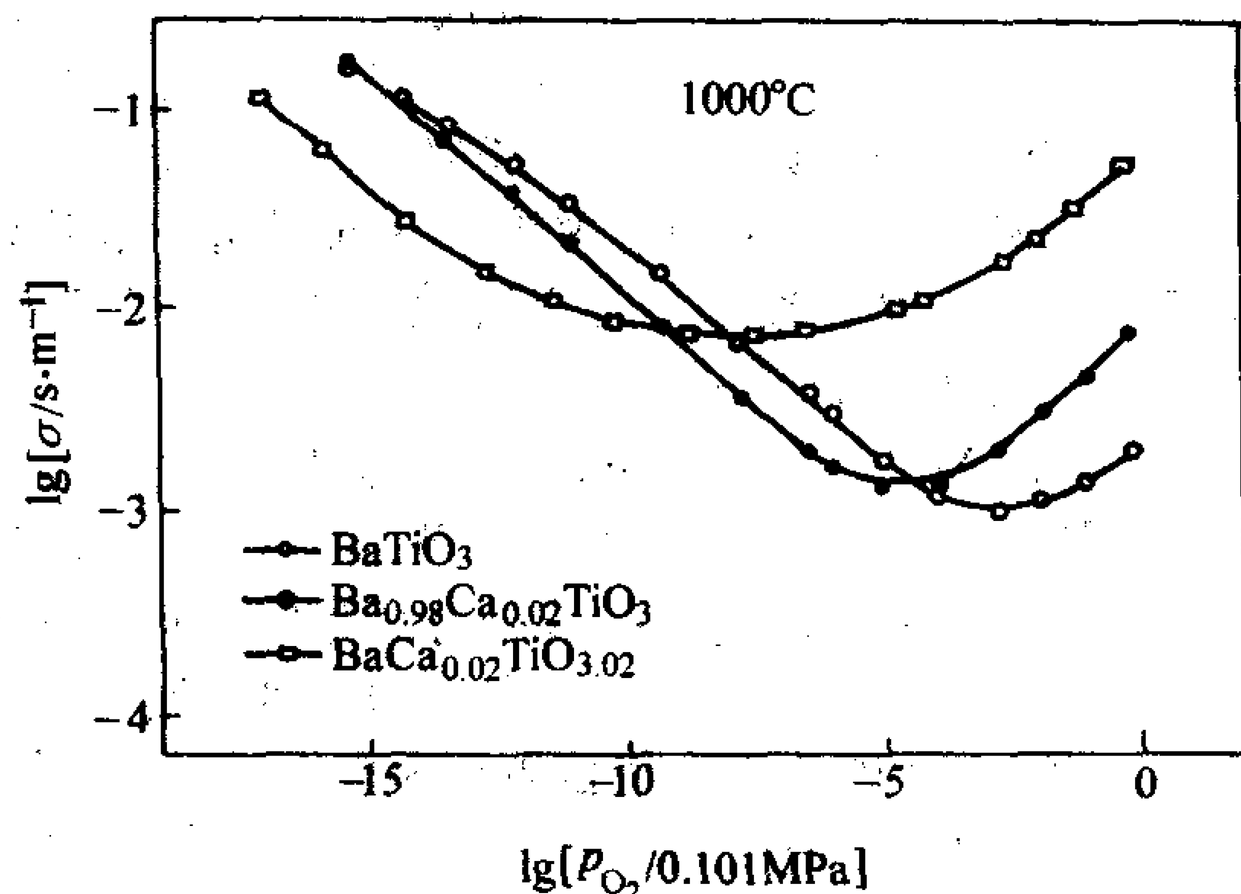


$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-} \xrightarrow{\text{真空、惰性或还原气氛}} Ba^{2+}[Ti^{4+}_{1-2x}(Ti^{3+})_{2x}]O^{2-}_{3-x}V_O^{\cdot\cdot} + \frac{1}{2}xO_2\uparrow \qquad (3.3\text{-}11)$$

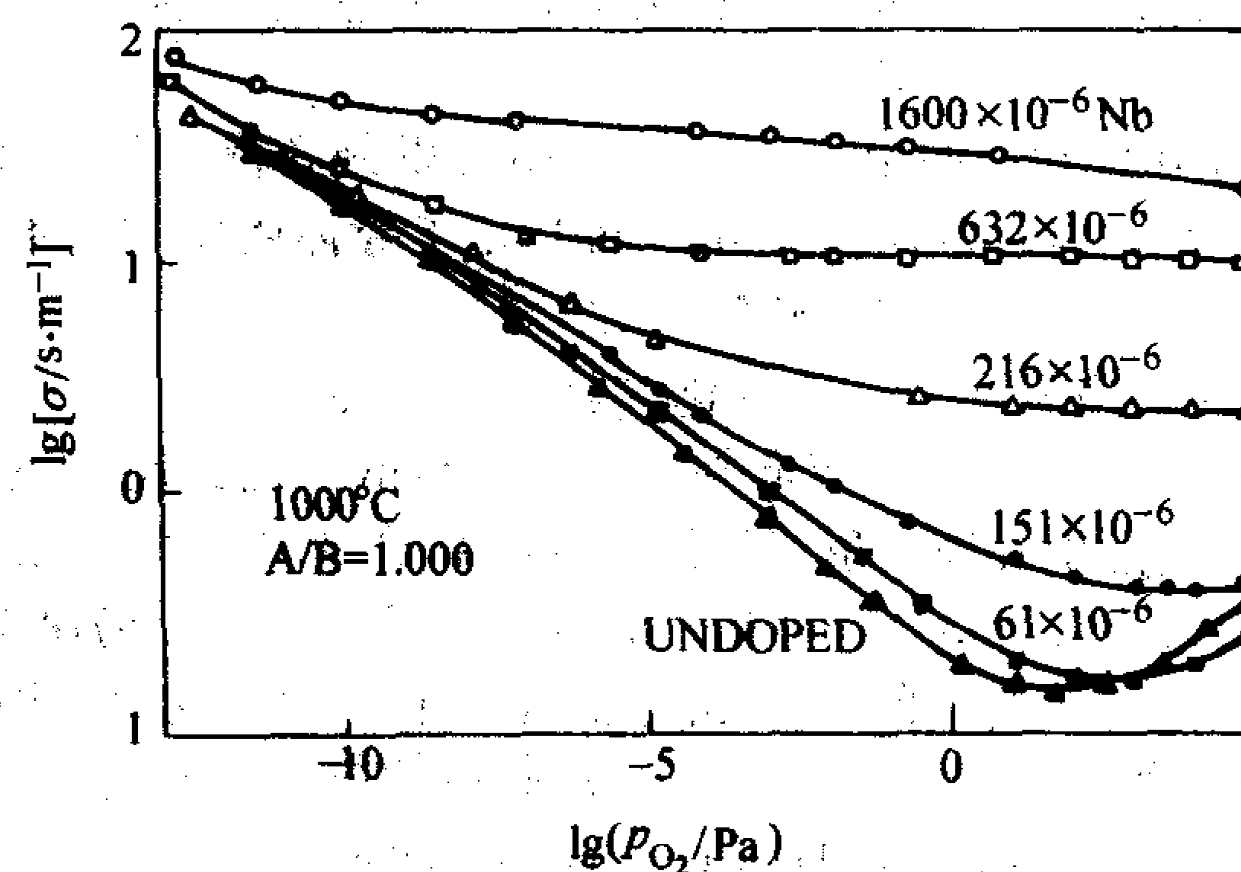
式中，$V_O^{\cdot\cdot}$ 表示氧空位。实际上，通过合理控制 $BaTiO_3$ 陶瓷中的缺陷类型，可以有效提高 $BaTiO_3$ 在弱氧化气氛下的抗还原性。$BaTiO_3$ 的缺陷化学和抗还原性研究是近年来贱金属多层陶瓷电容器发展提出的重要研究课题。

Daniels 等对掺杂与未掺杂 $BaTiO_3$ 的缺陷模型进行了研究，观察到了 $BaTiO_3$ 在平衡状态下的两种电导类型（n 型、p 型）。这一体系中，主要存在着电子缺陷（e′、h·）及离子缺陷（V_{Ba}''、V_{Ti}''''、$V_O^{\cdot\cdot}$），正是这些缺陷之间的平衡，以及平衡随着环境气氛、温度的变化，决定了材料的平衡电导率，并对室温下材料的各种电性能起着至关重要的作用。材料在低氧分压下呈现 n 型半导，主要是由于与环境相平衡的氧原子脱离格点而产生电离氧空位所致；在强氧气氛下，材料中的电离阳离子空位则产生 p 型半导。

D.M.Smyth 等通过研究施主、受主 $BaTiO_3$ 的平衡电导率发现，随着受主掺杂量的增加，材料中空穴浓度上升、电子浓度下降，平衡电导率曲线最低点对应的氧分压向还原方向移动。施主掺杂对 $BaTiO_3$ 缺陷结构的影响，同受主掺杂相反。随着施主量的增加，电导曲线的最低点向高氧分压方向移动，如图 3.3-43 所示。



(a) 受主掺杂(Ca)$BaTiO_3$的高温电导图



(b) 施主掺杂(Nb)$BaTiO_3$的高温电导图

图 3.3-43 钛酸钡不同掺杂情况下的高温电导图

图 3.3-44 为掺杂 $BaTiO_3$ 的能带结构示意图。可见，$BaTiO_3$材料的施主能级（La˙、$V_O^{\cdot\cdot}$）相距导带底的距离一般

只有 0.1～0.2 eV，而大部分受主态杂质距价带底的距离则大得多。由于 $BaTiO_3$ 材料有较浅的施主能级，因而电子很容易在室温下受热激发至导带而参与电导，使材料成为 n 型半导体；而当材料以受主掺杂为主要缺陷时则不然，较深的受主能级使室温下不足以使价带中的电子发生受激跃迁到受主能级而形成空穴，材料即为绝缘体。

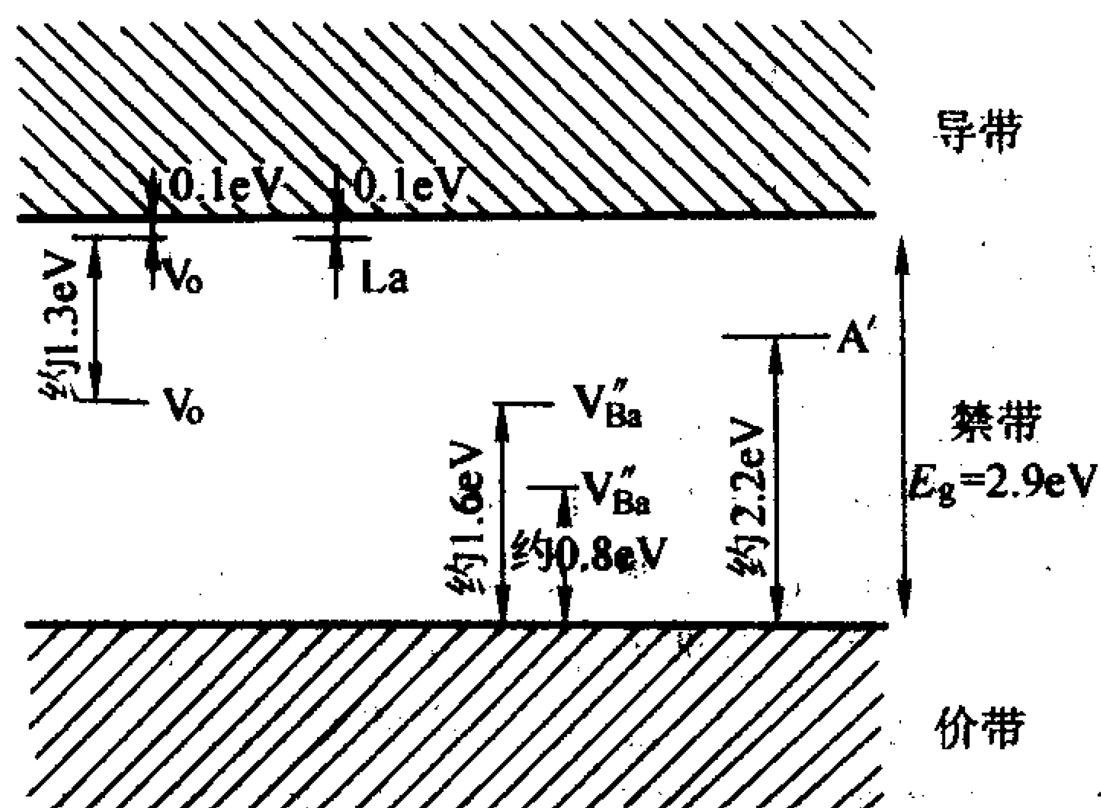


图 3.3-44　$BaTiO_3$ 的能带示意图

在 $BaTiO_3$ 中加入受主杂质会扩大它在平衡状态下的 p 型电导区。从平衡电导率曲线来看，电导率最低点对应的氧分压向还原方向移动。这样，通过掺杂改性，在 p 型电导区域对应的氧分压范围内烧结，就可能得到绝缘性能好的材料。对未掺杂与受主掺杂的 $BaTiO_3$ 来说，存在一个临界氧分压，在高于临界值的氧分压下淬火，材料为绝缘体；反之，得到半导体。$BaTiO_3$ 在还原气氛下的抗还原性可以通过在其晶格中通过受主离子的取代加以改善，如以过渡元素离子（Cr^{3+}、Mn^{2+}、Fe^{3+}、Co^{3+} 等）取代 Ti^{4+}，可以很好地改善 $BaTiO_3$ 在还原气氛下的电阻退化问题。但受主掺杂形成的氧空位在直流电场下具有很高的迁移率，会产生电性能退化现象。研究发现，以 Mn 为受主掺杂并通过重新氧化处理或利用施主－受主复合掺杂，可以有效地减少氧空位浓度，改善 $BaTiO_3$ 抗还原瓷料的可靠性。



$$[Mn^{3+}_{(Ti)}]' + [Nb^{5+}_{(Ti)}]^{\cdot} \longrightarrow \{[Mn^{3+}_{(Ti)}][Nb^{5+}_{(Ti)}]\}^0 \qquad (3.3\text{-}12)$$



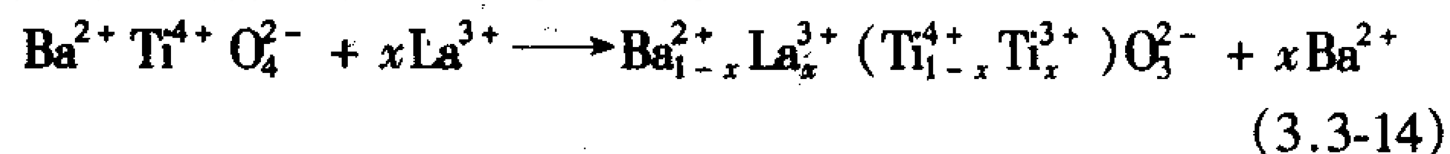
$$[Mn^{2+}_{(Ti)}]'' + [W^{6+}_{(Ti)}]^{\cdot\cdot} \longrightarrow \{[Mn^{2+}_{(Ti)}][W^{6+}_{(Ti)}]\}^0 \qquad (3.3\text{-}13)$$

抗还原陶瓷介质材料的主要成分特征是向瓷料中掺入能够在烧结过程中改变价态以补偿氧空位的过渡金属元素（如 Mn、Cr、Fe 等）、能够改变取代位置以补偿氧空位的三价稀土金属氧化物（如 Y、Dy、Ho 等），以及能够抑制氧空位迁移的施受主元素协同掺杂。目前，掺杂 $BaTiO_3$ 基抗还原瓷料的绝缘电阻、抗电强度和可靠性等都达到与通常 $BaTiO_3$ 介质材料相当的水平。

利用 $BaTiO_3$ 的半导化特性，还可以制备晶界层陶瓷电容器。在晶粒发育比较充分的 $BaTiO_3$ 半导体陶瓷的表面上，涂覆适当的受主金属氧化物（如 CuO 或 Cu_2O、MnO_2、Bi_2O_3 等），在适当温度下，于氧化气氛条件下热处理，涂覆的氧化物将与 $BaTiO_3$ 等形成低共溶液相，扩散渗透到陶瓷内部，在晶界上发生补偿，形成一层薄薄的高绝缘层，该绝缘层的电阻率很高（可达 10^{12}～10^{13} Ω·cm），而陶瓷晶粒仍保持为半导性，这样整个陶瓷体成为表观介电常数高达 2×10^4～8×10^4 的绝缘体介质。用这种陶瓷制备的电容器称为晶界层陶瓷电容器（boundary layer ceramic capacitor）。

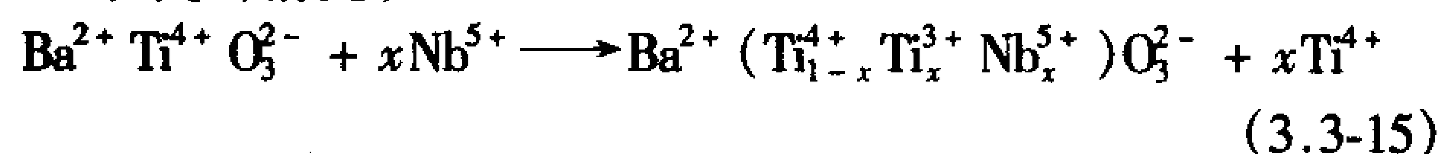
2.6　钛酸钡的价控半导化及 PTC 效应

纯 $BaTiO_3$ 的禁带宽度为 3 eV，通常采用 $BaCO_3$ 与 TiO_2 制备的 $BaTiO_3$ 陶瓷在室温下具有很高的电阻率，ρ_v 约 10^{12} Ω·cm，是良好的绝缘陶瓷材料。在 $BaTiO_3$ 陶瓷中进行施主掺杂，如用离子半径与 Ba^{2+} 相近的三价离子（如 La^{3+}、Y^{3+} 等）置换 Ba^{2+}，或用与 Ti^{4+} 半径相近的 5 价离子（如 Nb^{5+}、Ta^{5+} 等）置换 Ti^{4+} 进行掺杂，可获得电阻率为 10^3～10^5 Ω·cm 或更低的 n 型 $BaTiO_3$ 半导体陶瓷，其半导化起因于施主掺杂后，为维持电中性，迫使 Ti^{4+} 转变为 Ti^{3+}，该三价 Ti^{3+} 可以视为 Ti^{4+} 俘获一个电子，即（$Ti^{4+}\cdot e$），该电子属弱束缚电子，在电场下参与导电，使 $BaTiO_3$ 成为 n 型半导体。其缺陷化学反应式可写为：



$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-} + xLa^{3+} \longrightarrow Ba^{2+}_{1-x}La^{3+}_x(Ti^{4+}_{1-x}Ti^{3+}_x)O_3^{2-} + xBa^{2+} \qquad (3.3\text{-}14)$$

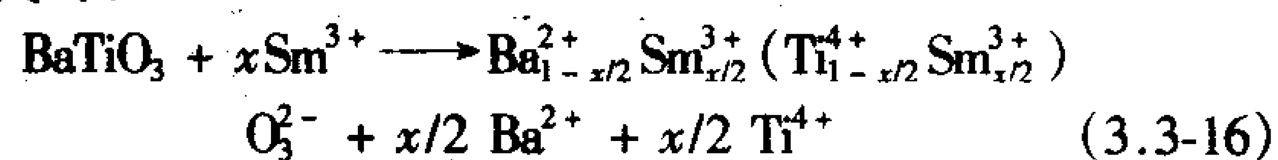
Nb^{5+} 取代的情况，



$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-} + xNb^{5+} \longrightarrow Ba^{2+}(Ti^{4+}_{1-x}Ti^{3+}_xNb^{5+}_x)O_3^{2-} + xTi^{4+} \qquad (3.3\text{-}15)$$

式中，Ti^{3+}_x 即为（$Ti^{4+}\cdot e$）。显然，高价离子起施主作用，由此形成的 $BaTiO_3$ 半导体称为价控半导体。

当高价离子的取代量较高时，如超过 0.5%（摩尔分数），$BaTiO_3$ 陶瓷的电阻率又会重新提高。目前对高浓度取代重新绝缘化的机制还有不同的认识，一般认为是由于部分三价稀土离子占据了 Ti^{4+} 位置，实现了电价补偿，如以 Sm^{3+} 取代时：



$$BaTiO_3 + xSm^{3+} \longrightarrow Ba^{2+}_{1-x/2}Sm^{3+}_{x/2}(Ti^{4+}_{1-x/2}Sm^{3+}_{x/2})O_3^{2-} + x/2\,Ba^{2+} + x/2\,Ti^{4+} \qquad (3.3\text{-}16)$$

施主掺杂半导化的 $BaTiO_3$ 陶瓷呈现 PTC（正温度系数）效应，其电阻－温度特性如图 3.3-45 所示。

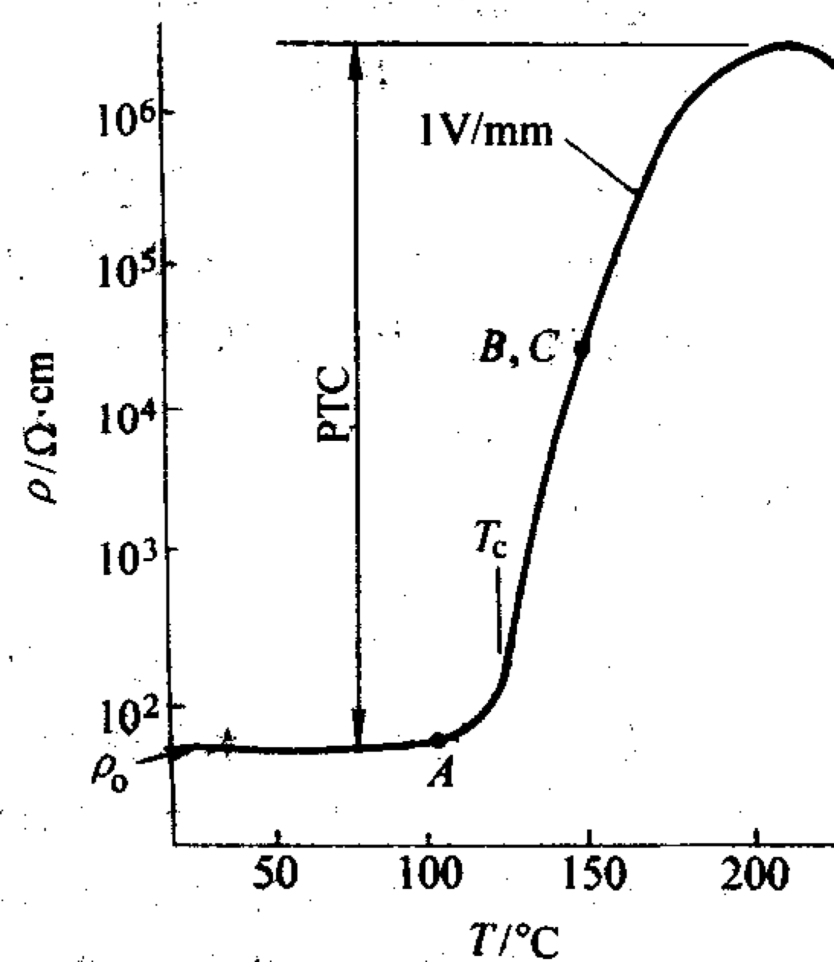


图 3.3-45　半导化 $BaTiO_3$ 陶瓷的电阻－温度特性

半导化的铁电 $BaTiO_3$ 陶瓷所具有的 PTC 效应，使其作为热敏陶瓷而获得了广泛的应用。Heywang 最早提出了晶界势垒模型来解释 PTC 效应的起因，其主要观点认为 $BaTiO_3$ 陶瓷晶粒边界存在一个二维受主表面态，受主表面态与晶粒内的载流电子相互作用，在晶粒表面形成双电层势垒（如图 3.3-46 所示）。受主态吸引和束缚晶粒上的电子，使晶粒内电子向晶界移动时必须跨越势垒 φ：

$$\varphi = e^2 n_s^2 / 2\varepsilon_0 \varepsilon_r n_D \qquad (3.3\text{-}17)$$

在铁电相→顺电相转变温度之上，晶界区电阻随着温度呈指数增加；介电常数迅速下降使势垒 φ 增大是导致 PTC 效应的原因。

2.7　钛酸钡陶瓷的介电老化现象

$BaTiO_3$ 等铁电陶瓷的介电性能会随时间发生逐渐变化，如介电常数和介质损耗逐渐降低，这种变化即使在等温和无应力条件下也会发生，介电性能随着时间逐渐变化的现象，称为老化。介电老化是铁电陶瓷材料普遍存在的现象，是材料微观状态自发改变过程的宏观表现，它包含有丰富的材料微观活动的行为信息，通过对介电老化现象的分析和研究，

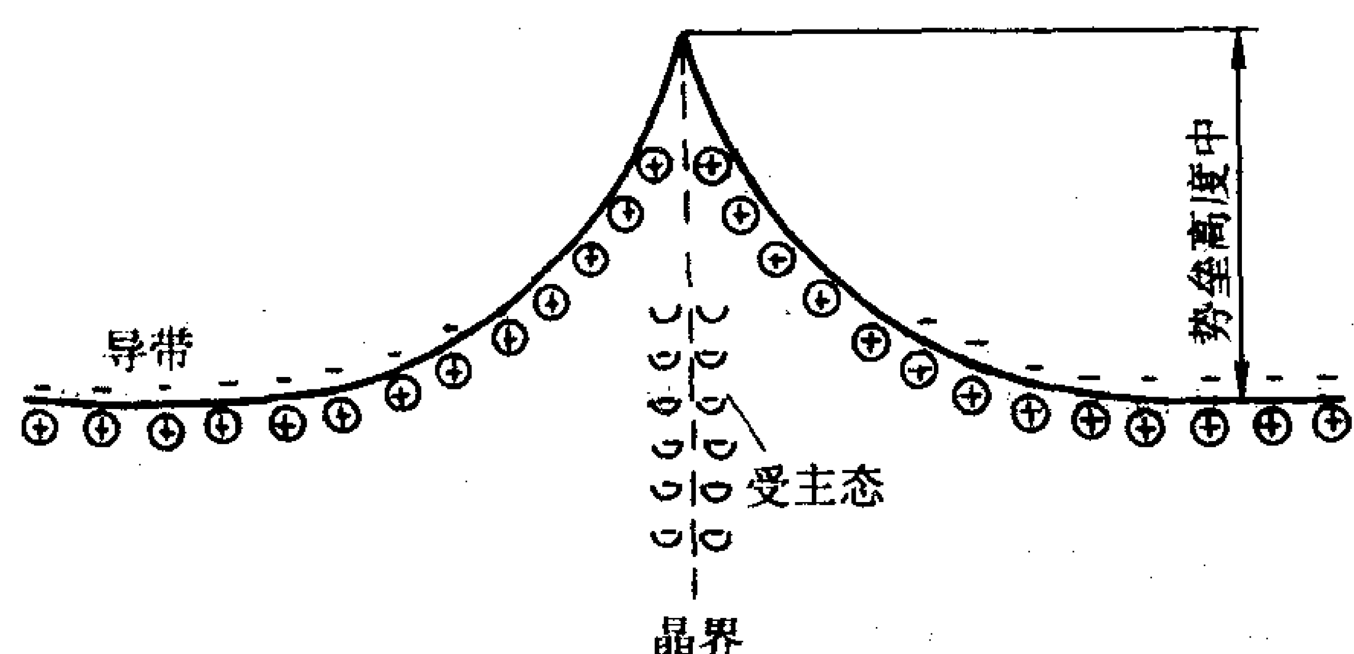


图 3.3-46 晶界的双电层势垒模型

能加深人们对铁电材料低频介电行为本质的认识；同时，材料的介电老化会直接影响铁电陶瓷材料的使用功能。研究发现，铁电材料的介电常数随着时间的变化有一定的规律，即介电常数在最初阶段降低显著，随着时间的延长，变化越来越小，最后趋于稳定。更确切地说，介电常数的变化基本上与时间的对数成线性关系，用公式表示为：

$$\frac{\varepsilon(t)-\varepsilon(0)}{\varepsilon(0)}=A\lg t \qquad (3.3\text{-}18)$$

式中，A 为老化率，通常又称为 10 倍期老化率。$BaTiO_3$ 陶瓷的老化率按取代离子和工艺不同一般为 1%～5%/十倍期。介电老化是一个热活化过程，当靠近居里温度时，结构畸变降低，活化能会随着温度变化，老化活化能一般估计为 0.4～1 eV。

铁电陶瓷的介电老化除具有以上时间对数变化关系外，还具有以下规律。

1）老化在外界力、电、热的激励下可以部分地恢复，而只有加热到 T_c 以上并保温足够长时间才能使老化完全恢复，这称为去老化。

2）介质损耗的老化规律与介电常数一样，但其老化速率通常比介电常数大。

3）顺电相无老化现象；钙钛矿晶胞四方相畸变愈小，则老化速率愈大。

4）老化后，电滞回线被压缩变为螺旋桨形双电滞回线。

5）电极化处理后的铁电陶瓷，老化不仅使介电常数和介质损耗降低，机电耦合系数也降低，而机械品质因数和频率常数增大。

铁电陶瓷产生老化的原因和机制到目前仍不是很清楚，一般认为起因于缺陷、自发极化、自发应变等之间的相互作用引起的电畴稳定化过程。实际上，由高温烧结的陶瓷材料冷却经过居里温度后，铁电陶瓷处于高应力非平衡状态，应力使本征介电常数保持高的量值。在等温条件下，电畴结构会发生缓慢的调整，降低应变能和静电能。一方面，热激励下新畴在原有的 90°畴壁或缺陷处成核生长，使应变能降低；另一方面，空间电荷或空位缺陷向畴壁缓慢运动，在畴壁处集聚，对畴壁有钉扎作用，结果都会使介电常数降低。

2.8 钛酸钡粉体的合成工艺

主晶相粉体的细度与纯度是获得细晶化高性能介电材料的基础，制备高纯超细的主晶相 $BaTiO_3$ 陶瓷粉料是实现陶瓷材料细晶化的关键。$BaTiO_3$ 超细粉体制备技术的研究已经开展了近半个世纪，人们根据不同的需要研究出了多种制备高纯超细粉体的技术，主要包括：高能球磨方法、溶胶－凝胶法（sol-gel）、共沉淀法以及水热合成方法等，这些方法采用高能粉碎或者湿化学方法；能够获得亚微米或纳米级的超细粉体，但是高能球磨方法容易引入大量的杂质，湿化学方法需要大量采用成本很高的醇盐或者需要大量的水洗工艺，大大限制了这些技术的工业化应用。目前最成熟的能够用于工业化生产的超细粉体制备方法主要是水热法。

商业应用的 $BaTiO_3$ 粉体通常采用固相反应法、草酸盐沉淀法、溶胶－凝胶法和水热反应法合成。化学法制备的 $BaTiO_3$ 粉体粒度均匀细小，其烧结活性远远高于固相法制备的 $BaTiO_3$ 粉料。传统的固相反应法制备的 $BaTiO_3$ 粉料，烧结温度一般达到 1 300～1 350℃以上，而用草酸盐共沉淀法制备的 $BaTiO_3$ 微粉，具有优良的烧结活性，烧结可以在 1 200℃以下完成。烧结温度远低于传统 $BaTiO_3$ 的烧结温度，大约降低 150℃左右。

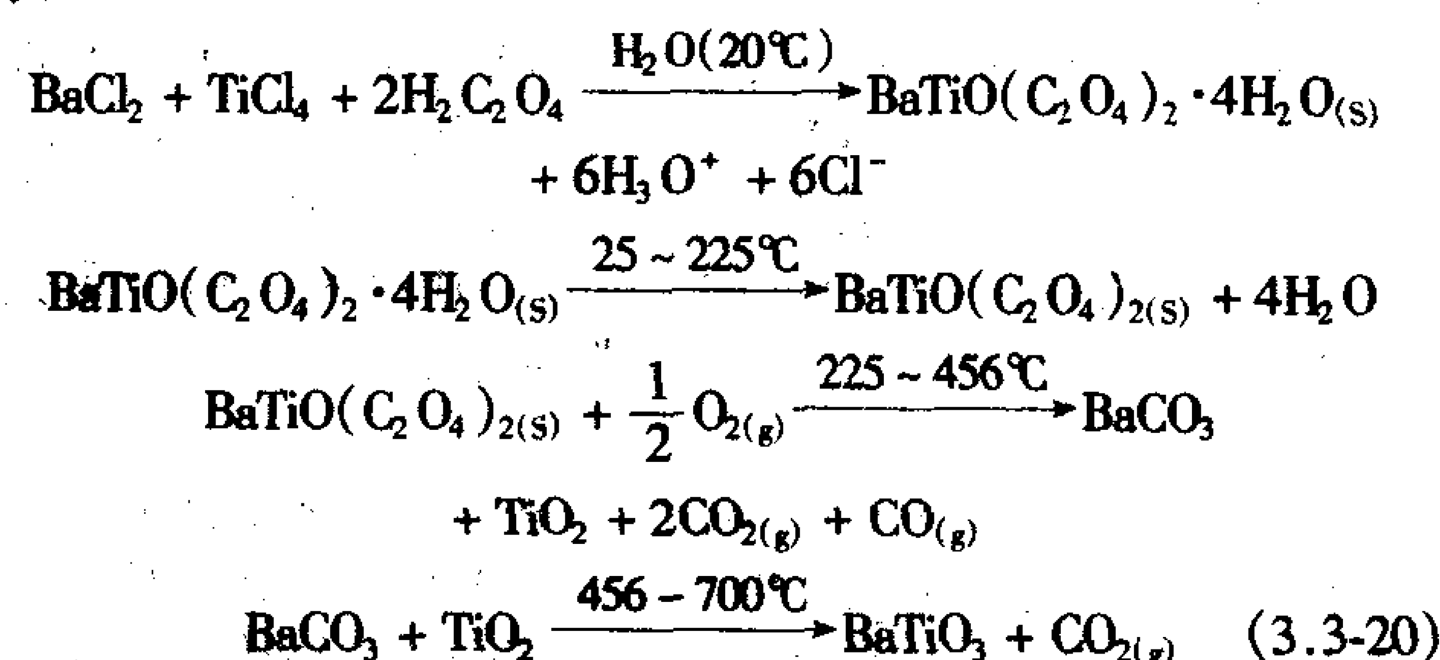
1）固相反应法　该方法是 1940 年发展起来的 $BaTiO_3$ 粉体合成法，采用 $BaCO_3$ 和 TiO_2 为原料，经均化后在1 100℃煅烧，形成 $BaTiO_3$ 粉体，其反应式为：



$$BaCO_3+TiO_2\xrightarrow{1\,100℃}BaTiO_3+CO_2\uparrow \qquad (3.3\text{-}19)$$

该方法的优点是工艺简单，成本低，适于大规模工艺生产，是目前工业中普遍采用的方法，但合成粉体的化学计量、结晶程度、纯度和粒度难以控制。

2）草酸盐沉淀法　这是 1960 年发展起来的一种软化学合成方法，以氯化钡和氯化钛为原料，以草酸为沉淀剂，在水溶液中进行反应，生成草酸氧钛钡沉淀物，经过滤、水洗、干燥后，高温煅烧分解形成 $BaTiO_3$，其化学反应过程为：



$$BaCl_2+TiCl_4+2H_2C_2O_4\xrightarrow{H_2O(20℃)}BaTiO(C_2O_4)_2\cdot 4H_2O_{(s)}+6H_3O^++6Cl^-$$

$$BaTiO(C_2O_4)_2\cdot 4H_2O_{(s)}\xrightarrow{25\sim225℃}BaTiO(C_2O_4)_{2(s)}+4H_2O$$

$$BaTiO(C_2O_4)_{2(s)}+\frac{1}{2}O_{2(g)}\xrightarrow{225\sim456℃}BaCO_3+TiO_2+2CO_{2(g)}+CO_{(g)}$$

$$BaCO_3+TiO_2\xrightarrow{456-700℃}BaTiO_3+CO_{2(g)} \qquad (3.3\text{-}20)$$

与固相反应法相比，草酸氧钛钡分解形成的 $BaCO_3$ 和 TiO_2 粒度小，活性高，因此在较低温度下即可反应形成 $BaTiO_3$。该方法合成的 $BaTiO_3$ 粉具有纯度高、粒度小、分布均匀等特点，现已在工业中获得应用。但氯离子除去比较困难，残留的 Cl^- 对材料的介电性能极为不利。

3）水热合成法　水热合成法的基本原理是把含有钡和钛的前驱体（一般是氢氧化钡和水合氧化钛）水浆体置于较高的温度（150～500℃）和压力下（30～50 MPa），经过充分反应生成晶态的钛酸钡粉体，所制备的粉体具有晶粒发育完整、粒径小且分布均匀、团聚程度低、烧结活性高等优点。由于水热合成法反应的基本过程包括 TiO_2 的溶解、水合 Ti^{4+} 与 Ba^{2+} 的结合生成新的晶相，以及 $BaTiO_3$ 新相的成长，因此需要较长的反应时间和较为苛刻的反应条件以保证反应进行的完全性，尽量消除粉料中残留的 TiO_2 以保证粉料的化学计量比成为水热合成法合成粉料过程控制的关键。

2.9 钛酸钡铁电陶瓷的应用

铁电陶瓷具有自发极化在电场作用下可反转的特征，因此具有很高的介电常数，为强介电陶瓷，特别适合于作为多层陶瓷电容器（MLCC）的介质材料。目前广泛应用的是 $BaTiO_3$ 基陶瓷，其室温下的介电常数为 1 400，在居里点的介电常数高达 6 000～10 000。但普通的 $BaTiO_3$ 陶瓷因在相变点附近介电常数对温度具有很强的依赖关系，影响电容器的温度稳定性，通常通过引入适当的添加剂或合理的显微结构设计对 $BaTiO_3$ 改性，如在 $BaTiO_3$ 中加入少量高价元素 Nb、Ta，过渡元素 Co、Mn、Ni 和稀土元素 Ce、Nd、La、Sm 等，在高

温烧结后形成化学成分不均匀的芯－壳结构，可很好地改善温度特性，获得室温介电常数高达4 000～5 000、满足X7R（电容变化率TCC≤±15%，－55～＋125℃）的、高性能、温度稳定的MLCC介质材料。在$BaTiO_3$中溶入Sr、Sn、Zr等元素，可使$BaTiO_3$的居里温度移至室温，介电常数提高到20 000，损耗因子约为10^{-3}，抗电强度足够高，是很好的大容量低频电容器陶瓷。

多层陶瓷电容器是将电极材料与陶瓷坯体以多层交替堆叠并共烧形成的独石结构器件，由于$BaTiO_3$的烧结温度很高，一般为1 300℃左右，需要用价格昂贵的贵金属钯为内电极与之共烧，大大提高了MLCC的成本。为了降低成本，目前常采用两条途径，一是降低介质陶瓷的烧结温度，以便可以采用价格相对较低的银或银－钯合金为内电极，通常在$BaTiO_3$陶瓷基料中加入少量低熔添加物使其烧结温度降低，如使烧结温度降低至1 100℃左右，就可以采用Ag/Pd（70/30）内电极，可大大降低MLCC的成本，但低熔添加物的加入会削弱基体的铁电性，使介电常数降低，如1 100℃烧结的、具有X7R温度特性的$BaTiO_3$陶瓷的介电常数仅为2 700～3 500左右，并且进一步降低烧结温度，性能劣化更严重。弛豫铁电陶瓷因具有高介电常数、相对较宽的介温曲线，特别是铅系弛豫铁电陶瓷具有低的烧结温度，因此成为重要的低温烧结MLCC的介质材料，如$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$－$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$系陶瓷材料可在980℃以下烧结成瓷，并具有高达30 000的介电常数，可以与Ag/Pd（90/10）共烧形成MLCC，大大提高了MLCC的容量并降低成本，在PMW－PT－ZT系统中也可以获得烧结温度低于1 000℃、介电常数高于4 000、具有X7R特性的MLCC介质瓷料，但铅系弛豫铁电陶瓷的毒性和低机械强度等限制了其在高可靠MLCC方面的应用。

另一条降低MLCC成本的途径是采用价格更低的贱金属如镍、铜等作为内电极，但贱金属内电极需要在惰性或弱还原气氛下烧成，因此需要介质瓷料有好的抗还原性。通常在$BaTiO_3$中加入少量Ca、Mn等施主－受主掺杂离子增加其抗还原性，目前，掺杂$BaTiO_3$基抗还原瓷料的绝缘电阻、抗电强度和可靠性等都达到与通常$BaTiO_3$介质材料相当的水平。抗还原$BaTiO_3$介质瓷料和贱金属内电极MLCC是当前陶瓷电容器研发的热点，而介质薄层化和多层数高容量是发展的方向。

3　PLZT透明铁电陶瓷

3.1　铁电陶瓷的电光效应

光线在介质中的传播速度是与介电常数的平方根成反比的，所以介电常数的微小变化相当于折射率的变化，而铁电体介电常数的大小可以通过外加电场来控制，因此可以通过改变外加电场强度来达到控制介质折射率的目的，这种由外电场引起晶体折射率的变化现象，称为电光效应。折射率n和电场E_0的关系，可展开成级数形式：

$$n = n_0 + aE_0 + bE_0^2 + \cdots \qquad (3.3\text{-}21)$$

式中，a，b为常数；aE_0是一次项，由此引起的折射率的变化，称为一次电光效应，也称线性电光效应；由bE_0^2项引起的折射率变化，称为二次电光效应。

铁电陶瓷的电光效应与其电畴状态密切相关，而铁电陶瓷的电畴状态受外加电场的控制，甚至小到25 μm的小区域也可以单独地改变其极化状态，而不影响周围区域，电场除去后此微小区域将保持一定的剩余极化。可见，铁电陶瓷的光学性质决定于电畴状态，电畴状态受控于电场，所以光学性质是"电控"的。具体说，铁电陶瓷表现出三种电光效应：电控双折射、电控光散射和电控表面形变。

1）电控双折射　当透明陶瓷经过极化处理之后，就相当于光学上的一个负单轴晶体（$n_e - n_o = \Delta n < 0$，下标e表示异常光，o表示寻常光），其剩余极化轴即为光轴。这种陶瓷中的有效双折射是与剩余极化强度P_r密切相关的，而剩余极化强度P_r则可以通过外电场来改变，这样就可以通过外电场改变P_r来控制双折射Δn的变化，故称电控双折射。电光陶瓷片双折射Δn的变化，可直接使寻常光与异常光之间产生一定的相位差，因而产生干涉现象。所以通过控制电场的变化，借助于一定的装置，可以使单色光产生从透过量最大到完全截止（消光）的变化。对于白光，则可以起到滤色或改变颜色的作用。根据上述效应，可以利用透明电光陶瓷制成电控光阀、电控光谱滤色器等器件。如图3.3-47为双折射率与极化强度的变化关系。

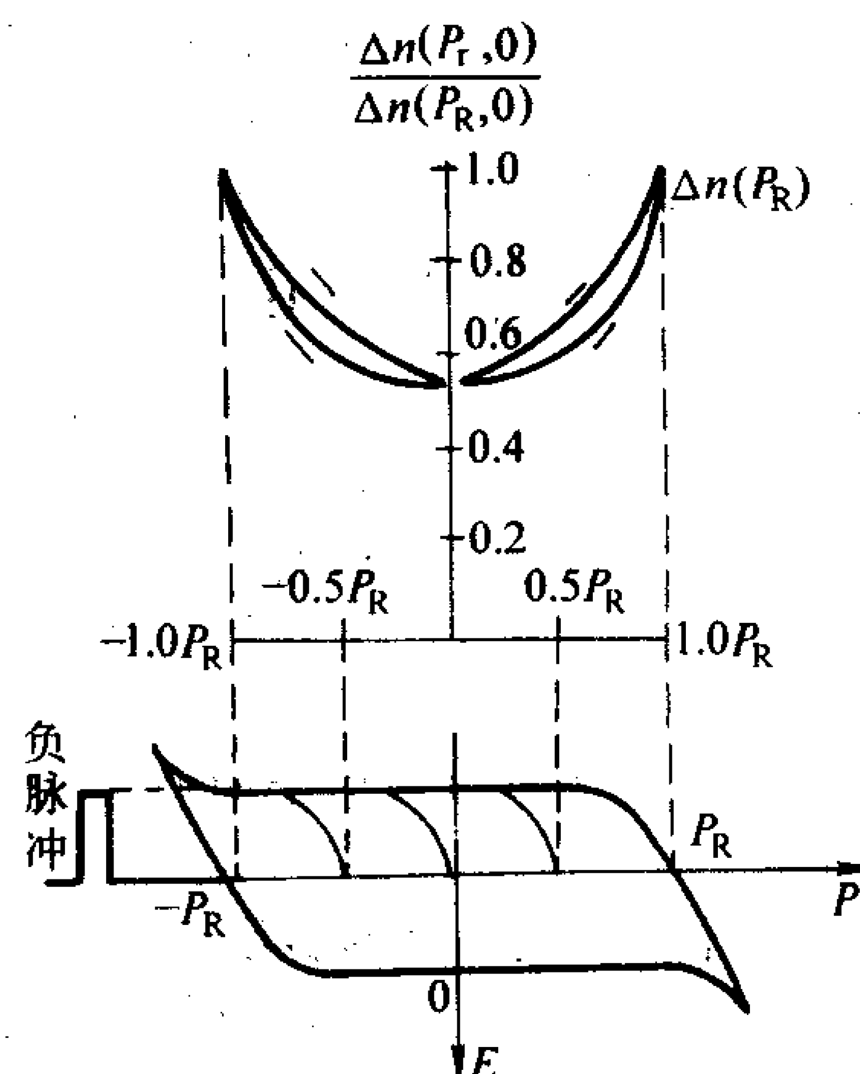


图3.3-47　双折射率与极化强度的变化关系

2）电控光散射　在粗晶电光陶瓷中，电畴尺寸较大，畴壁对于横向入射光将产生明显的散射作用，因而使透过光消偏振，故掩盖了双折射效应。所以通过改变外电场，调整电畴的取向，即可控制光散射的变化，故称为电控光散射。

如图3.3-48所示，当极化轴与陶瓷表面垂直时，大多数畴壁亦将与此表面垂直，即与入射光的方向平行，陶瓷将具有最小的散射作用，允许最大量的入射光通过。如果改变电场方向，则将改变电畴取向，随着和入射光平行畴壁的减少，散射作用会加强，直到畴壁与入射光垂直时，其散射作用最强，透过率最小，利用这种效应可以制成电控光阀、图像存储和显示器件等。

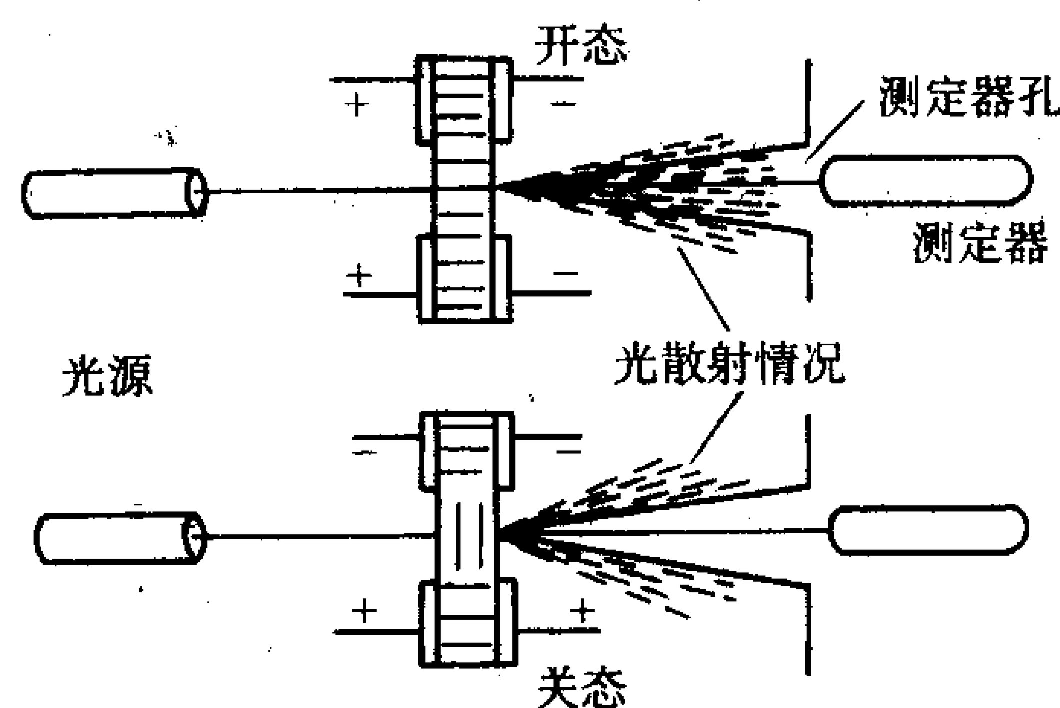


图3.3-48　电控可变光散射示意图

3）电控表面形变　在铁电晶体中，电畴的局部反转将带来结晶轴向的局部变化，因而在相应的表面处出现凹凸形变。这种局部应变所产生的凹凸程度是与剩余极化强度P_r

的大小和方向密切相关的，因此可以通过改变外电场，通过 P_r 的变化控制表面形变。利用电控表面形变效应，可以制成图像存储、记忆等器件。

3.2 PLZT透明铁电陶瓷的组成和相图

目前发展的透明铁电陶瓷的基本组成主要是掺La改性的锆钛酸铅，形成(Pb,La)(Zr,Ti)O_3四元系固溶体，通常简记为PLZT，其化学式为：



$$Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}\square_{x/4}O_3 \qquad (3.3\text{-}22)$$

其中□为空位，$x=2\sim30$，而锆与钛的比值（y/z）范围则可从100/0到0/100之间连续变化。该化学式表明：在ABO_3钙钛矿结构中，全部A位置由Pb^{2+}和La^{3+}填满，为了维持电价平衡，由B位的（Zr，Ti）出现空位来作电荷的补偿，即每引入4个原子的La，则会出现一个B空位。值得注意的是，上面的化学式虽然仅表示形成B离子空位的情况，但实际上由于铅的挥发性，在高温烧结过程中铅离子脱离钙钛矿晶格是不可避免的，因此，在实际的PLZT陶瓷中最可能的是B离子空位和铅空位同时存在。当晶格中同时存在B离子空位和Pb空位时，在高温致密化过程中，Pb^{2+}则以PbO的形式存在于晶界处，这些过量的PbO通过形成液相促进陶瓷烧结，使陶瓷达到完全致密化，并在致密化初期抑制晶粒生长，这两种作用对于进一步消除残余气孔，防止气孔包裹于晶粒中，从而获得接近理论密度的陶瓷材料是有益的。

A缺位PLZT的化学式可以写为：$Pb_{1-3x/2}La_x\square_{x/2}(Zr_yTi_{1-y})O_3$，按照该式配制的材料必须在过量PbO气氛下烧结才能达完全致密化，相反，PbO不过量，则不能得到高的光透性。

不同组成的PLZT固溶体一般可用“$x/y/z$”来表示，例如8/65/35，表示该材料化学式为：$Pb_{0.92}La_{0.08}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{1-0.02}O_3$，即在锆钛比为65/35的PZT中，加入8%（摩尔分数）的La。调整铅镧比及锆钛比，可以得到多种不同性能及不同适用场合的透明PLZT陶瓷。

图3.3-49为PLZT固溶体的室温相图。该相图显示：①La的加入量对系统晶相的变化影响很大，当La的加入量超过30%（摩尔分数）时，在整个锆钛比范围内，系统在室温时都处于立方顺电相；②在高锆区，存在一个由$PbZrO_3$与$La_2Zr_2O_7$组成的混合相区，混合相区的范围从$PbZrO_3$纯组元到Zr/Ti = 90/10之间；③在铁电－反铁电相与铁电－立方相之间，存在一个过渡区（图中用斜线表示出），该过渡状态是由于微观尺度上化学组成的不均匀性造成的，处于该相区的材料呈现显著的弛豫铁电特性，即具有扩散相变和频率弥散相变；④在铁电三角相和铁电四方相之间存在一准同型相界，在相界处两相共存。

在PLZT系统中，随着La加入量的增加，居里温度降低，说明铁电相的稳定性降低，有利于非铁电相（顺电相）和反铁电相的出现。在$PbZrO_3$与$PbTiO_3$的比例为65/35时，La的浓度达9.0%时就足以使菱方铁电相的稳定温度降到室温以下，这样，组成为9/65/35的材料在室温下即为立方顺电相。沿FE（铁电）－PE（立方）相界存在的相区，其中的铁电相处于亚稳状态，施加足够高的电场可以诱导出铁电性，处于该相区的材料显示出二次电光效应。

La在PZT结构中的固溶度随着组成而变化，并与$PbTiO_3$的量直接相关，如图3.3-49所标示的混合相区。对于两端组成，$PbZrO_3$和$PbTiO_3$，固溶度分别为4%（原子分数）和32%（原子分数），而中间组成的固溶度则随Zr/Ti比而变化。与立方单相材料具有高的透光性不同，组成处于混合相区的材料一般是不透明的。

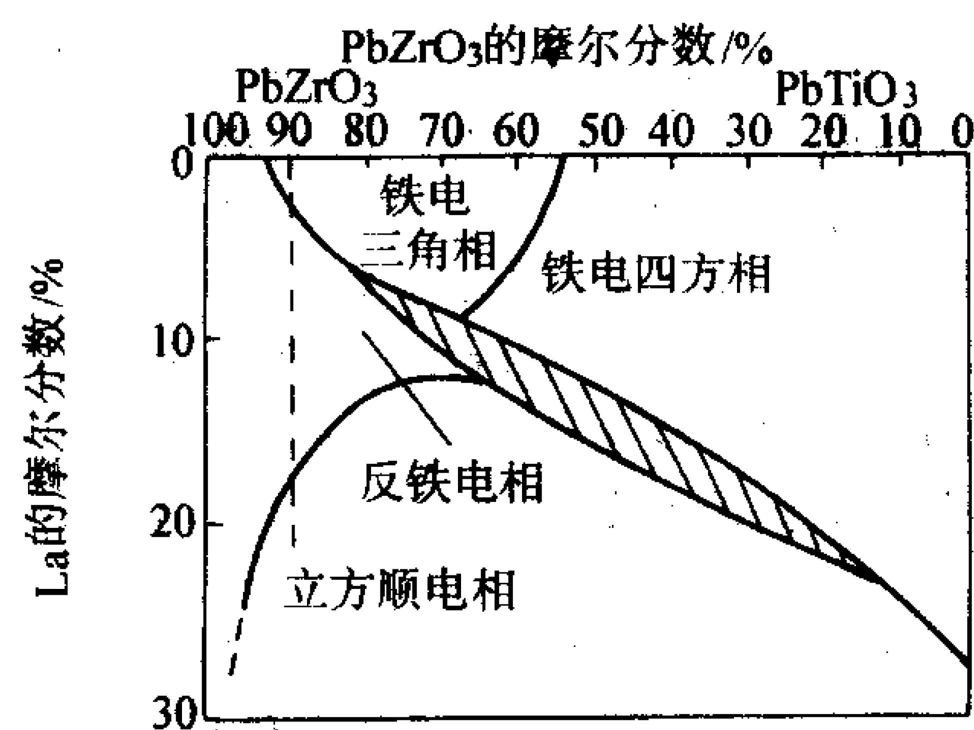


图3.3-49 PLZT系统的室温晶相关系图

La^{3+}取代显著改善了PZT材料的一些基本物理性能，如使电滞回线的方形度增加，矫顽场强降低，介电常数、机电耦合系数和柔顺系数增大，并使透光性提高。通过La取代提高PZT陶瓷的光透性是铁电陶瓷研究中的重要突破，是对PZT陶瓷的掺杂改性进行深入研究所取得的重要结果，它开辟了铁电陶瓷在电光应用的新领域。对于La^{3+}在PZT晶格中进行不等价取代从而提高光透性的机理，目前还没有完全搞清楚，但La在PZT氧八面体结构中有高的固溶度是很重要的，这样可以保证在很宽的组成范围内保持单相固溶体，晶格畸变较小，使晶格的光学各向异性降低，同时可促进晶粒均匀生长而获得单相、无气孔的致密材料。

在PLZT组成体系中，作为压电应用时，La的含量通常控制在小于<5%，而作为电光应用时，La含量一般≥6%。两者的材料组成一般都选择在铁电菱方相和铁电四方相的准同型相界附近，因为沿该同型相界具有最优的介电、铁电和压电性能。处于四方相区的材料具有高的矫顽场强，因此通常称为“硬性”材料，而处于菱方相区的组成其矫顽场强低，呈现出“软性”特征。沿菱方铁电相和正交反铁电相（RE－AFE）相界的组成具有压致铁电－反铁电相变特性，是爆电换能器常用的材料组成，而处于相图中反铁电相区的组成，具有高的偏压稳定性，可以作为高压电容器材料应用。由于PLZT的居里温度相对较低，具有较高的热释电优值，因此在该体系中有许多组成的材料都可作为热释电应用。

PLZT相图中，作为电光应用的材料组成一般按其电光特性分为三个区域，即“二次方”、“记忆”和“线性”效应区。具有二次方电光效应的材料是目前应用最多的PLZT电光陶瓷，其组成处在沿铁电－顺电相界线区域，目前最常用的二次方效应的材料组成有8.8/65/35、9.5/65/35和8/70/30。作为电光记忆应用的材料，其组成多在铁电菱方相区，具有稳定的、电开关的光学状态，最常用的组成为7/65/35和8/65/35；线性材料组成处于四方铁电相区，具有非开关型线性电光效应，典型的材料组成包括12/40/60、9/50/50和8/10/90。

3.3 PLZT透明铁电陶瓷的制备工艺

用于电光领域的铁电陶瓷，除了要求具有优异的铁电性之外，还要求有高的透光性。提高陶瓷材料的透光性，主要应从消除或减少光散射源角度入手。陶瓷材料通常为多晶多相系统，分布于均匀基质中的第二相、气孔或晶界等都可能成为入射光的散射中心，当这些异质相的尺寸与折射率超过一定值后，会对光产生散射，降低陶瓷材料的透光性。对于有第二相颗粒（折射率为n_p，半径为r）分散于其中的陶瓷材料（基质的折射率为n_m），其光散射强度可用Rayleigh表达式描述，即：

$$\frac{I_\theta}{I_0} \propto \frac{1+\cos^2\theta}{x^2} r^2 \left(\frac{r}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{n_p-n_m}{n_m}\right)^2 \qquad (3.3\text{-}23)$$

可以看到，光散射正比于 (r/λ^4)，如果 r/λ 由 10^{-1} 降低到 10^{-2}，散射会降低 10^4。由此可见，尺寸远小于波长的气孔对光散射影响很小，因此由小于0.1 μm晶粒组成的亚微米致密陶瓷，即使每个晶粒呈现光学各向异性，对于可见光（如黄光的波长 $\lambda \approx 0.5$ μm）而言也是透明的。另外，由上式还可以看到，散射强度正比于 $(n_p - n_m)^2/n_m^2$，也就是说，如果两相的折射率相近或单相的双折射率变小时，散射会显著降低。

在铁电陶瓷中，铁电畴壁也是光的散射中心。极化处理可以减少畴壁的数量，因而可降低各向异性陶瓷的光散射。晶粒尺寸会影响陶瓷的双折射，细晶（晶粒尺寸小于2 μm）中因含有较少的电畴，光学各向异性降低。通过控制晶粒尺寸和调制电畴结构，可以实现电控双折射或电控散射。

要使陶瓷达到高的透光性，必须具备几个条件：①具有高的烧结密度，要求相对密度高于99%；②化学组成均匀，减少由于成分不均匀造成的光散射；③保证均匀一致的显微结构；④表面粗糙度低，减少表面散射作用。透明铁电陶瓷通常通过软化学法合成微粉，然后采用通氧热压烧结等制备工艺。

（1）化学法制备微粉

普通陶瓷工艺中，采用金属氧化物固相反应法制备粉体，材料的纯度和细度都不能得到保证；在固相反应中，粉体活性低，颗粒尺寸大，即使采用热压烧结，也不易获得高密度的烧结体，而且化学均匀性差。化学方法制备粉体的显著特点是能够获得高纯度、化学组成均匀、颗粒细小的高活性粉体，且合成温度低，化学组成可以达到分子水平的均匀性。采用化学法合成的粉体，可以在较低的烧结温度下获得高密度的烧结体，且显微结构发展均匀，从而改善了各种物理性能。

在制备PLZT透明铁电陶瓷过程中，发展了多种化学制备粉体的方法，如化学共沉淀法、草酸盐沉淀法、溶胶－凝胶法等，其中1972年由Haertling和Land发展的共沉淀工艺被广泛应用于PLZT透明电光陶瓷的制备。在该工艺中，采用高纯正丁醇锆、正丁醇钛、氧化铅和醋酸镧为原料。先将前三种原料按比例放入搅拌器内，并加入适量异丙醇，先行混合；然后再将定量的醋酸镧水溶液加入搅拌器中，此时金属醇盐被醋酸镧溶液中的水水解，生成混合氢氧化物沉淀，将沉淀物干燥后，在500℃煅烧后得到PLZT超细粉末。

（2）通氧热压烧结

热压烧结是指在对样品施加压力条件下的烧结，采用热压烧结可以大大提高烧结陶瓷的致密度，普通烧结一般很难达到理论密度的98%，但热压烧结可达理论密度的99%以上。由于热压烧结是在高温下加压力，有助于颗粒之间的接触和扩散效应，与普通烧结相比，热压烧结显著降低了烧结温度，而且通过控制热压条件，能够控制晶粒生长。如图3.3-50为透明PLZT陶瓷常用的热压烧结装置。

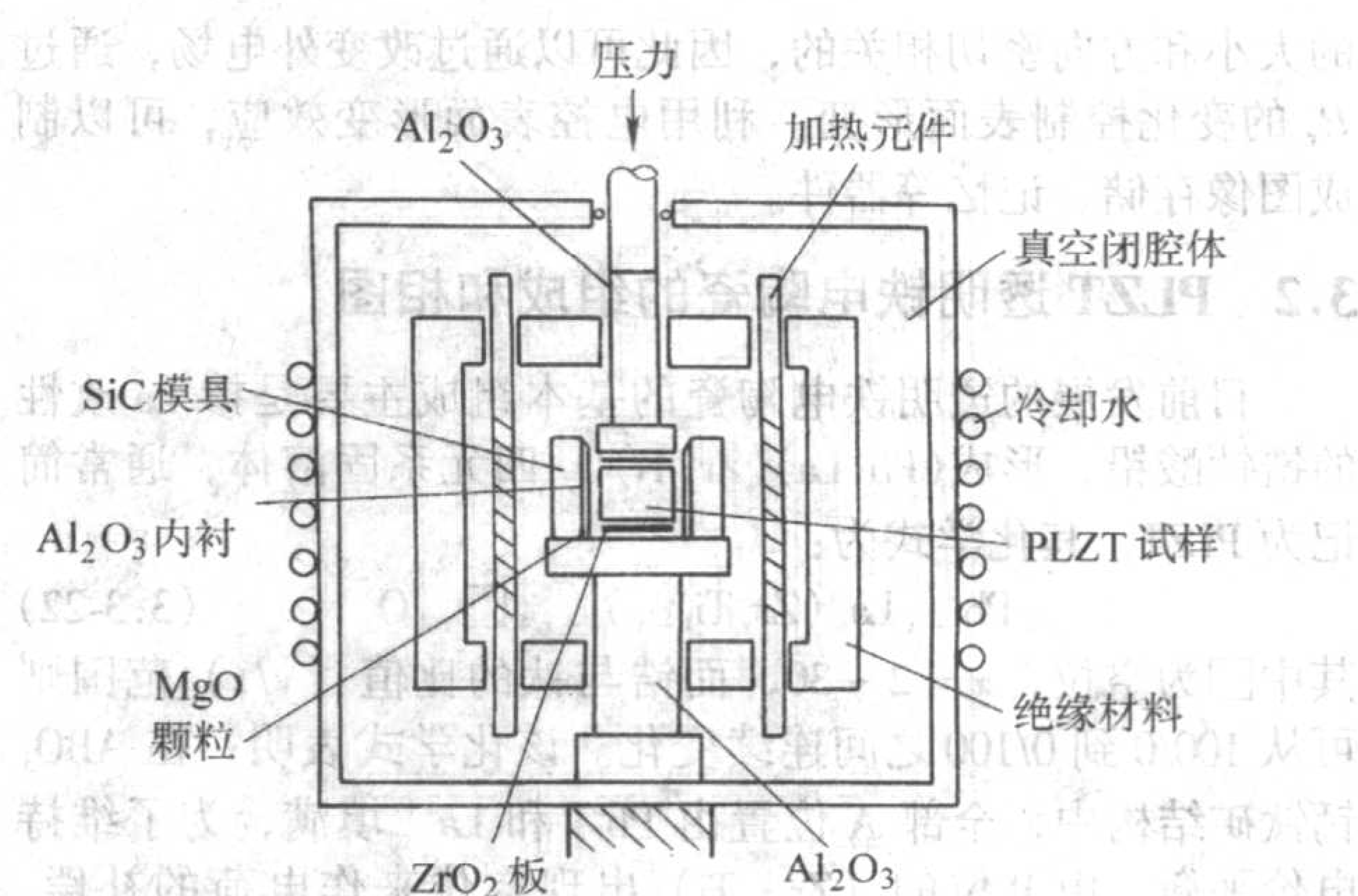


图3.3-50　透明PLZT陶瓷常用的热压烧结装置

一般先将煅烧过的粉料冷压成毛坯，将毛坯放入刚玉模具中央，毛坯与模具之间充以30～90目粗细的煅烧MgO颗粒。在开始升温时，以2.5 L/min的流速向炉腔内通氧气，并在900℃时施加最终压力的一半压力，到最高热压温度后，再渐渐增加到最终压力。典型的热压烧结条件：最高温度1 200℃，最终压力20.6 MPa（210 kgf/cm²），保温16 h。烧结结束后随炉冷却到室温，出炉后将烧结的坯体切割、抛光备用。

在热压烧结过程中，流动的氧气氛对增加最终烧结密度有显著影响。在不通氧的普通热压烧结过程中，残存在材料中的剩余气孔主要是来自空气中的氮气，因为氮气在材料中不易扩散逃逸。如果通入一定流量的氧气，在热压烧结初期，氧气置换了素坯内开口气孔中的氮气，在致密化的末期，剩余气孔中的氧通过晶粒的体扩散和沿晶扩散，最终使气孔消除，材料达到透明化。如图3.3-51为采用共沉淀粉体并经通氧热压烧结制备的PLZT陶瓷片的形貌，可见，陶瓷试样具有很好的透明度。

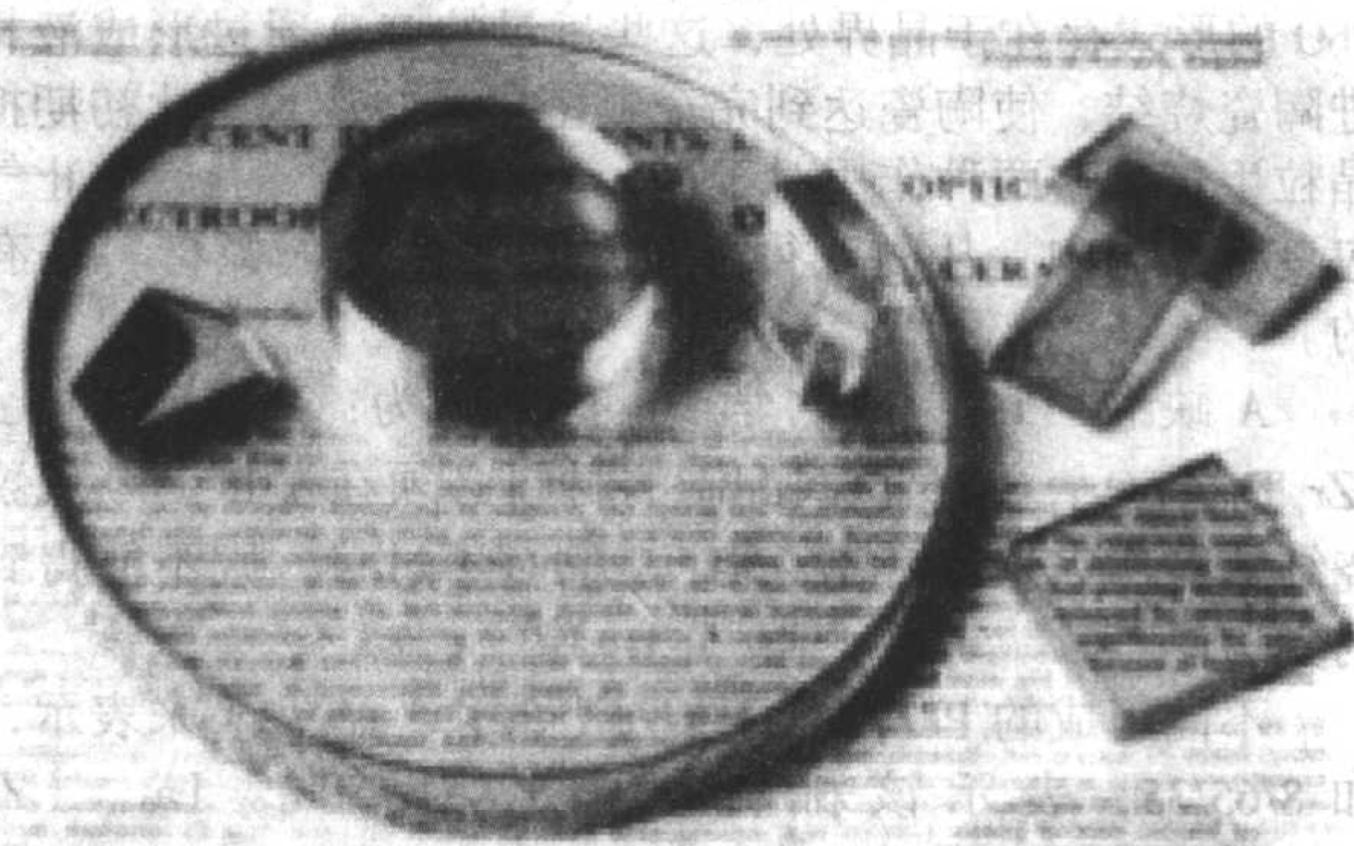


图3.3-51　通氧热压烧结制备的PLZT陶瓷片

除通氧热压烧结工艺外，近年来又发展了无压气氛烧结技术，得到了成本较低的PLZT电光陶瓷。这种方法使用化学制备的PLZT粉末原料，并添加约6%（质量分数）过量的PbO，在烧结过程中，这些PbO形成液相，促进气孔的消除及致密化。试样的放置如图3.3-52所示，冷压成形的试样置于双层刚玉坩埚中，两层坩埚之间放置 $PbZrO_3 + ZrO_2$ 混合粉末作为“气氛粉末”，造成富PbO气氛，减少PbO的挥发。对系统通以15～30 L/h的氧气流，在1 200℃维持30～60 h，试样出炉后再在放置适量 $PbZrO_3$ 气氛粉末的坩埚中于1 200℃热处理30 h，除去烧结体中过量的PbO，即可达到很高的透明度。采用这种方法制备的PLZT陶瓷样品的透明度可与热压试样相媲美，但可以制备出热压工艺难以制出的大面积透明铁电陶瓷样品。图3.3-53为采用无压气氛烧结技术制备的透明PLZT陶瓷。

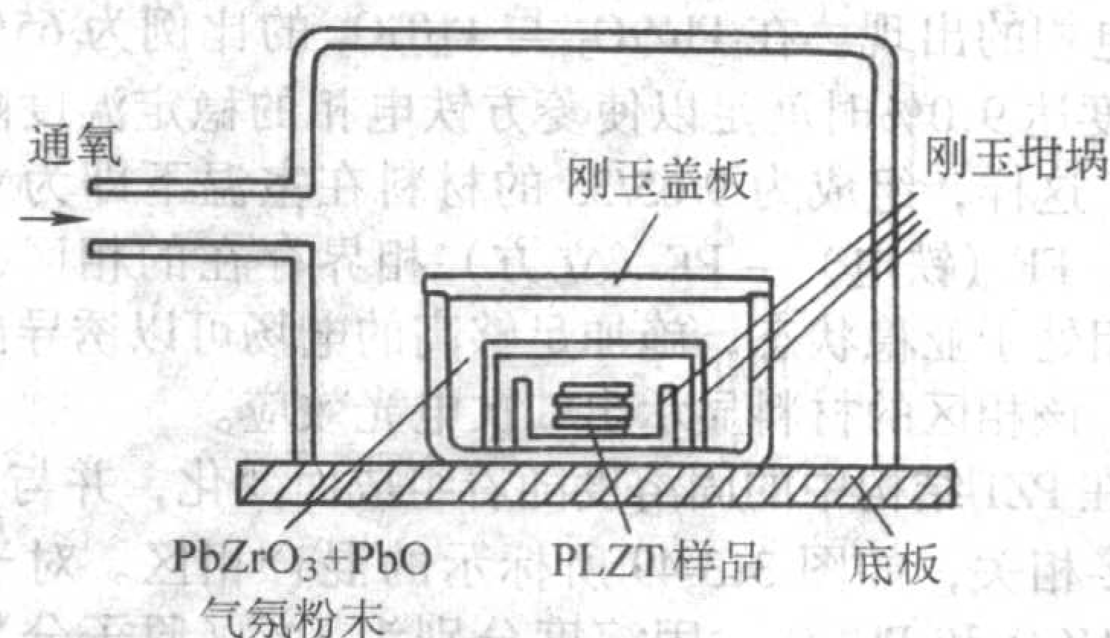


图3.3-52　无压烧结透明PLZT陶瓷装置示意图

（3）显微结构

在热压烧结PLZT陶瓷中，随机取向的晶粒紧密连接在



图 3.3-53 无压气氛烧结技术制备的透明 PLZT 陶瓷

一起，形成高度均匀的显微结构特征，如图 3.3-54 所示为经抛光和 1 150℃热腐蚀后 PLZT 陶瓷表面的 SEM 结构，从中可见，在热压烧结过程中，气孔可以从陶瓷坯体中完全排除，在晶界处已无气孔或第二相，从而保证材料具有高的光透性。为达到不同电光性能的最优化，PLZT 陶瓷的晶粒尺寸一般控制在 2～10 μm，作为压电应用的 PLZT 陶瓷的晶粒尺寸一般控制在 2～6 μm。

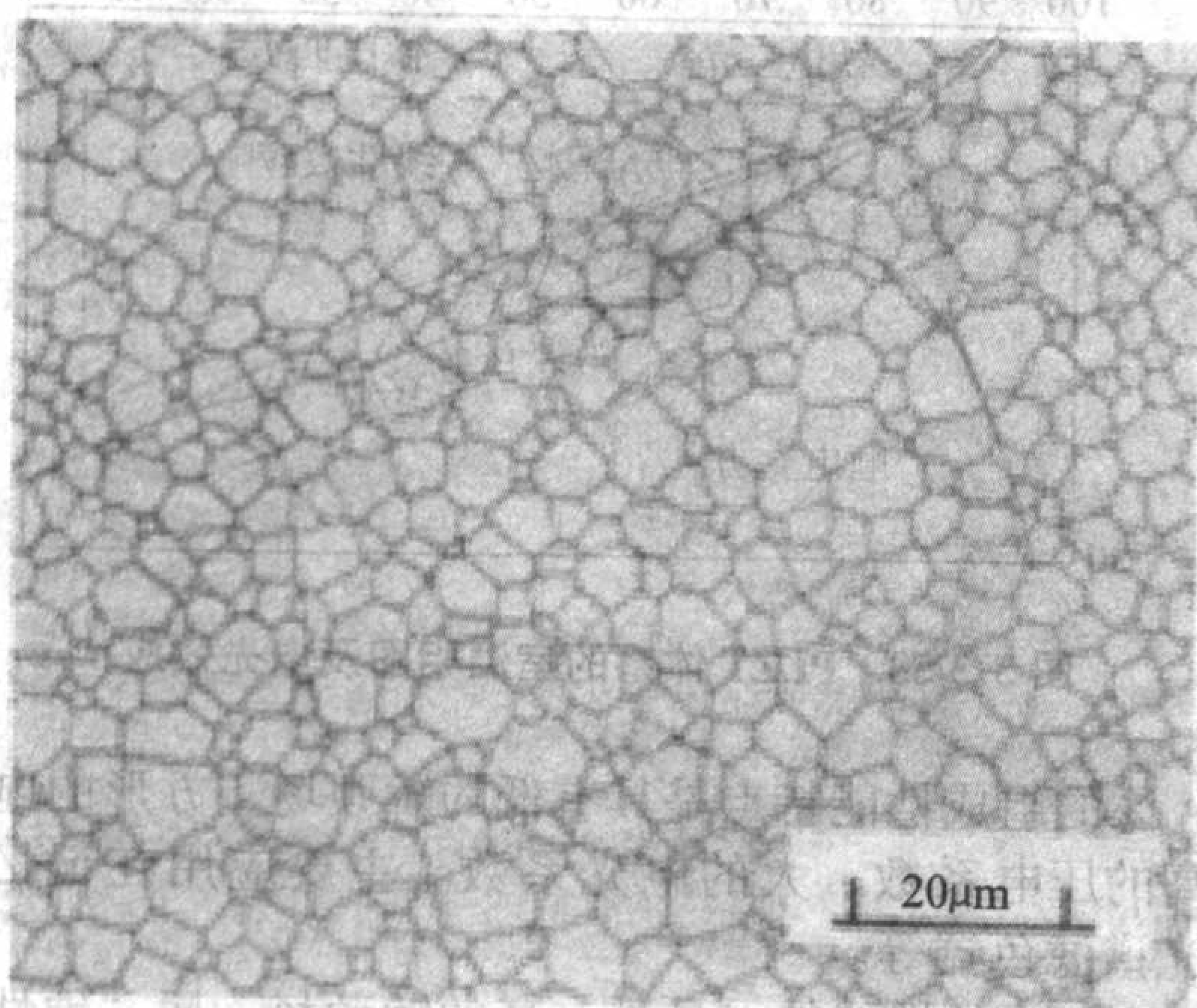


图 3.3-54 热压烧结透明 PLZT 陶瓷的显微结构

由于电畴的正负端的抗腐蚀能力不同，采用化学腐蚀可以把电畴构态显露出来，其明显的特征是：①没有显露腐蚀的晶界；②畴结构跨越晶界，表明晶界造成的无序很小；③由抛光造成电畴的取向，表明该材料具有铁弹性；④电畴尺寸在 0.5～3 μm 之间。

3.4 PLZT 铁电陶瓷的物理特性和应用

(1) 介电和铁电特性

几种 PLZT 陶瓷的介电常数随温度的变化如图 3.3-55 所示，对于 Zr/Ti = 65/35 系列的材料，La 浓度低于 8%（摩尔分数）时，其居里温度和峰值介电常数随着 La 量的增加而降低，即 La 的取代对 PZT 陶瓷有移峰和压峰作用，当 La 含量较高时，PLZT 的介电峰表现出弥散相变特征。在靠近两个端组成 $PbZrO_3$ 和 $PbTiO_3$ 的材料，介电常数（约 150～300）和损耗因子（小于 1%）都较低。在两个相界附近的组成，其介电常数最大，其中铁电－顺电相界的介电常数约 5 700，而四方－菱方铁电相界处的介电常数约 4 100，介质损耗也同样在相界处最大，分别达 6% 和 4%。

在 PLZT 体系中不同的相区，表现出不同形态的电滞回线，如图 3.3-56 所示。

一些典型 PLZT 组成的介电和铁电性能见表 3.3-6。

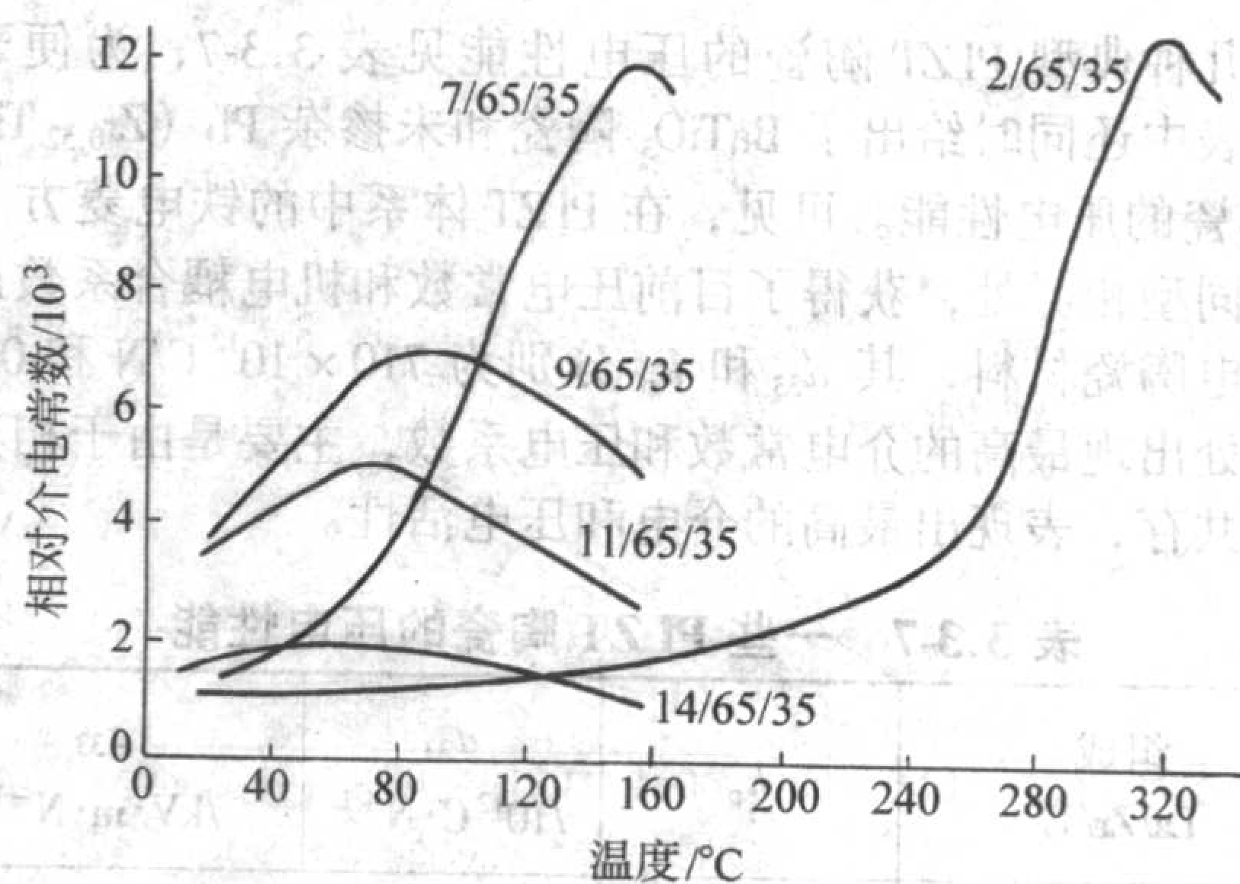


图 3.3-55 几种 PLZT 陶瓷的介电常数随温度的变化

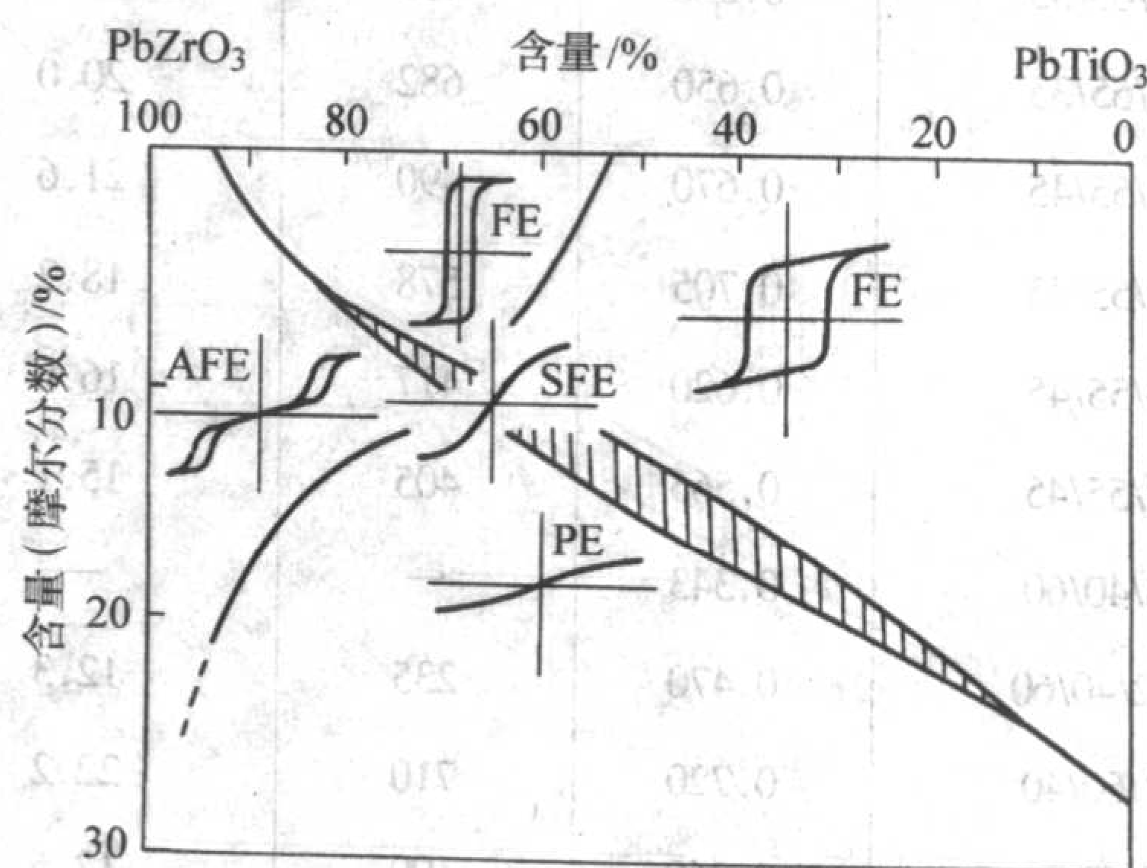


图 3.3-56 不同相区 PLZT 陶瓷的铁电特性

表 3.3-6 PLZT 陶瓷的主要介电性能

组成 La/Zr/Ti	密度 /g·cm^{-3}	T_c /℃	P_r /μC·cm^{-2}	E_c /kV·cm^{-1}	ε_r	tanδ /%
2/65/35	7.98	320	40.0	13.7	650	2.5
6/65/35	7.86	240	34.8	8.7	1 210	1.6
7/65/35	7.84	150	34.0	5.3	1 850	1.8
8/65/35	7.82	65	30.0	3.6	3 400	3.0
9/65/35	7.80	5	0	0	5 700	6.0
9.5/65/35	7.79	−10	0	0	5 500	5.5
10/65/35	7.78	−25	0	0	5 100	5.4
12/65/35	7.74	—	0	0	2 200	4.6
14/65/35	7.45	—	0	0	1 450	2.3
2/55/45	7.97	340	42.7	13.4	1 830	2.4
3/55/45	7.95	312	40.0	13.0	2 000	2.2
4/55/45	7.92	285	38.2	12.6	2 290	2.2
5/55/45	7.90	250	37.7	9.5	3 270	2.2
8/40/60	7.84	240	28.0	17.7	980	1.2
12/40/60	7.74	140	25.0	12.5	1 300	1.3
15/40/60	7.65	40	18.0	7.5	5 270	1.0
8/90/10	7.83	—	0	0	303	0.4
8/70/30	7.83	30	26.0	2.4	4 050	4.7
8/62/38	7.82	105	32.8	4.1	3 550	2.7
8/10/90	7.84	355	29.0	37.5	355	1.0

几种典型 PLZT 陶瓷的压电性能见表 3.3-7，为便于比较，表中还同时给出了 $BaTiO_3$ 陶瓷和未掺杂 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 陶瓷的压电性能。可见，在 PLZT 体系中的铁电菱方－四方准同型相界处，获得了目前压电常数和机电耦合系数最大的压电陶瓷材料，其 d_{33} 和 k_p 分别为 710×10^{12} C/N 和 0.72。相界处出现最高的介电常数和压电系数，主要是由于相界处两相共存，表现出最高的介电和压电活性。

表 3.3-7　一些 PLZT 陶瓷的压电性能

组成 La/Zr/Ti	k_p	d_{33} $/10^{12}C\cdot N^{-1}$	g_{33} $/kV\cdot m\cdot N^{-1}$
2/65/35	0.450	150	23.0
7/65/35	0.620	400	21.6
8/65/35	0.650	682	20.0
4/55/45	0.670	490	21.6
5/55/45	0.705	578	18.2
6/55/45	0.620	417	16.6
7/55/45	0.565	405	15.1
8/40/60	0.343	—	—
12/40/60	0.470	235	12.3
7/60/40	0.720	710	22.2
$BaTiO_3$	0.360	190	12.6
$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$	0.670	220	35

（2）光学性能

PLZT 陶瓷的光透性取决于材料中 La_2O_3 的浓度，La 浓度过高或过低都不能得到高的光透性。La 浓度低时，材料双折射率较高，且存在铁电畴壁，两者都对入射光产生强的光散射；而当 La 浓度较高时，在晶界上往往会析出第二相，使材料失透。产生高光透性的 La 含量随着 Zr/Ti 比不同而变化，对于 Zr/Ti 比为 65/35 的材料，获得高光透性的 La 浓度范围为 8%～12%（摩尔分数）。

当一束光入射到 0.375 mm 厚表面经抛光处理的 PLZT95/65/35 陶瓷片时，约 69% 的入射光透过，31% 被表面反射，如果表面涂覆宽带抗反射涂层，则光透率可提高到 98%。PLZT 陶瓷的光吸收与波长有关，在紫外线的短波区发生强烈吸收，其吸收边为 370 nm。而在红外线范围内直到 6.5 μm 波长仍保持高的光透过率，到 12 μm 以上才全部吸收，因此 PLZT 陶瓷在几乎整个可见光波段内都是透明的。

图 3.3-57 显示三种具有不同电光效应的 PLZT 陶瓷的透光特性，可见，9/65/35 组成的材料其透光率比 7/65/35 和 12/40/60高得多，特别是在以吸收和散射为主的蓝光波段尤为明显。该吸收特性的差异主要是因为材料为铁电相，畴壁对光具有散射作用。对于 7/65/35 和 12/40/60 两种材料，四方相组成 12/40/60 的光透性比三方相组成 7/65/35 高。

（3）电光性能

透明铁电陶瓷的电畴具有“电控特性”，即使在25 μm×25 μm 这样小的区域内也可以进行单独极化或反转，而不影响其周围区域的状态，当电场撤除后，小区域保持其剩余极化；当施加足够大的电场时，又可恢复到原来的状态。电畴状态的这种变化，伴随着透明铁电陶瓷光学性质的变化，所以光学性质的变化也可以是“电控”的，具体说，有三种效应：电控可变双折射、电控可变光散射和电控可变表面形变。

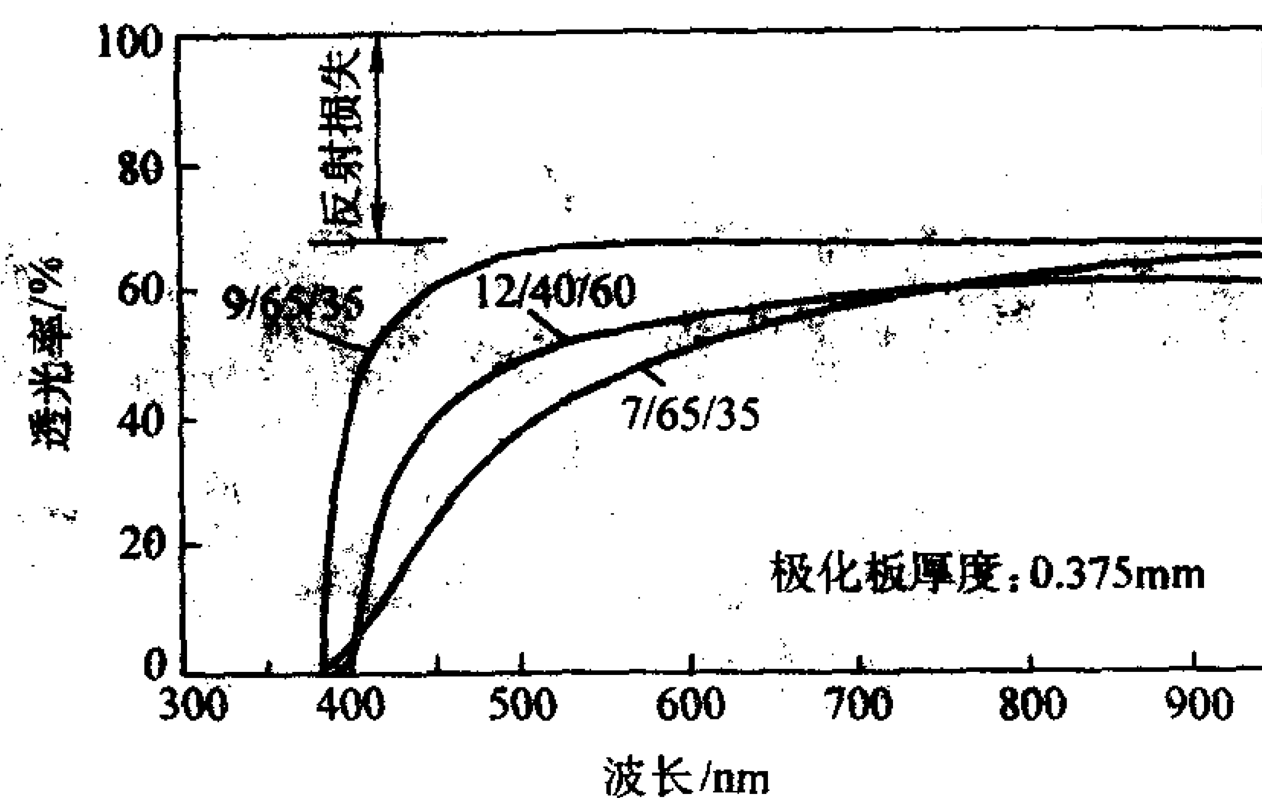


图 3.3-57　PLZT 陶瓷的透光性

在 PLZT 系统，不同组成会表现出不同特点的电控双折射行为，分别表现出“记忆”、“线性”和“二次方”效应。图 3.3-58 为 PLZT 的室温相图，图中用虚线划分出三个区域：A、B 和 C，三个区域的电控双折射行为是不同的，图 3.3-59 为 PLZT 系统中不同组成的电滞回线和电控双折射特性。

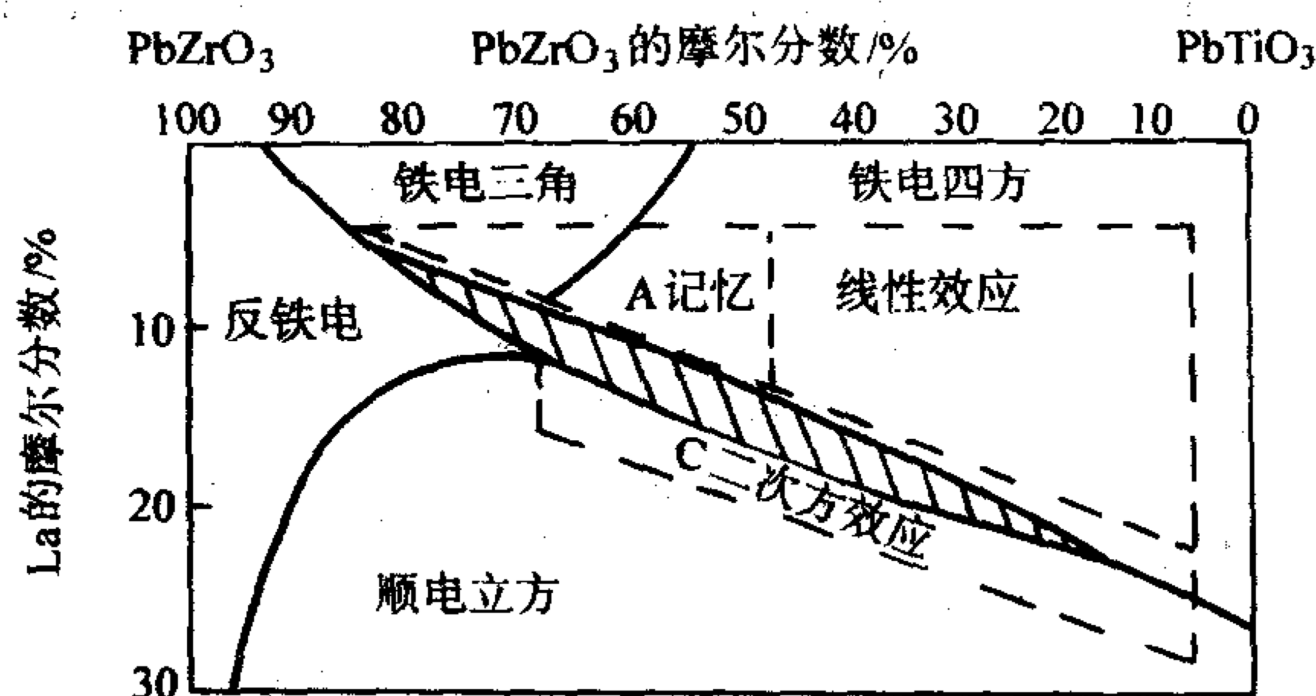


图 3.3-58　PLZT 体系的室温相图及电光效应

A 区的组成性能特点是具有低的矫顽场、方形的电滞回线、高的压电系数、大的电光系数。主要应用在记忆、光阀、光谱滤色器等。

B 区组成的性能特点是具有高的矫顽场，属“硬性”材料。极化至饱和的材料有线性电光效应（即一次电光效应），主要用于线性电光调制、瞬时光开关等。

C 区组成的特点是矫顽场几乎为零，加上电场时有双折射，是电诱导铁电相，而电场为零时即成为非双折射的各向同性状态。C 区有典型的二次电光效应，主要用作二次电光调制。

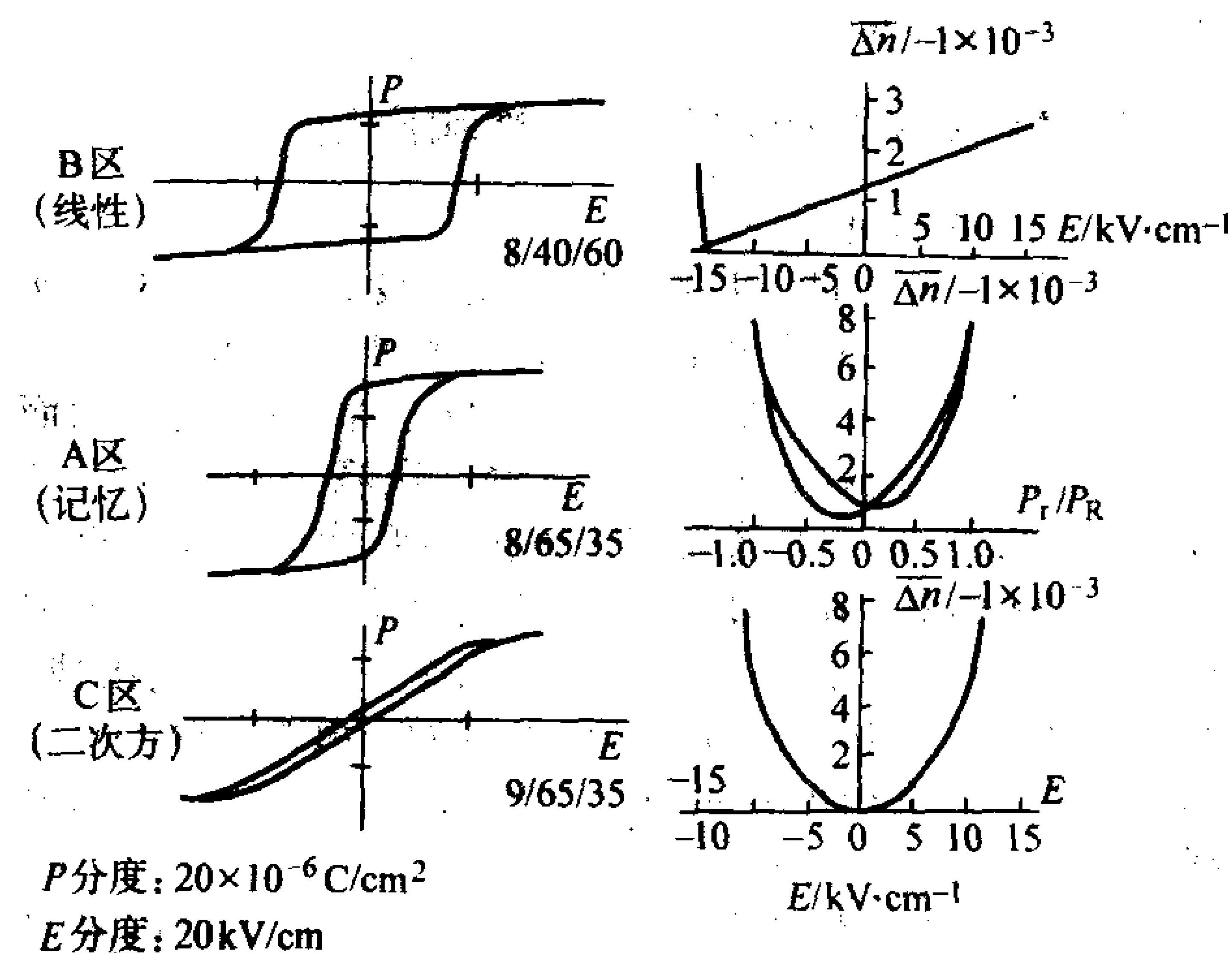


图 3.3-59　不同组成 PLZT 陶瓷的电滞回线和电控双折射特性

表3.3-8中给出了各类典型PLZT透明电光陶瓷的成分与性能，表中 γ_c 表示横向等效线性电光系数，γ_c 由下式决定：

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n_1^3 \gamma_c E_3 \qquad (3.3\text{-}24)$$

式中，n_1 为与外加电场 E_3 垂直的折射系数；γ_c 简称线性电光系数。R 表示二次电光系数，即为横向等效二次电光系数，R 由下式决定：

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n_1^3 R E_3^2 \qquad (3.3\text{-}25)$$

一些电光材料的性能见表3.3-9。

表3.3-8 各类典型PLZT电光陶瓷的成分与性能

成分	类型	T_c/℃	ε（极化后）	P_r/μC·cm^{-2}	E_c/kV·cm^{-1}	k_p	$\gamma_c/10^{10}$m·V^{-1}	$R/10^{16}$m^2·V^{-2}
7/65/35	记忆	150	1 570	35	8.7	0.575		
8/65/35	记忆	110	3 350	30	6.0	0.650		
8/40/60	线性	240	980	28	20.7	0.388	1.0	
12/40/60	线性	140	1 280	25	15.0	0.382	1.2	
9/65/35	二次	85	4 650	4	6.0	0		9.1
10/65/35	二次	80	3 850	0	12.0	0		1.1
12/65/35	二次	60	2 000	0	—	0		—

表3.3-9 一些电光材料的性能

材料	γ_c/pm·V^{-1}	V_n/V	R/nm^2·V^{-2}	$\lvert g_{11}-g_{12}\rvert$/m^4·C^{-2}
单晶				
$BaTiO_3$（室温）	80	500	—	—
$BaTiO_3$（>130℃）	—	—		0.13
$LiNbO_3$	17.5	3 030		—
$LiTaO_3$	22	2 800		—
$SrTiO_3$	—	—		0.14
$KTa_{0.65}Nb_{0.35}O_3$	—	—		0.17
陶瓷				
PLZT 8/65/35	520	400		—
PLZT 8/40/60	100	~200		—
PLZT 9/65/35	—	—	380	0.018

4 弛豫型铁电陶瓷

自从Smolenskii在20世纪50年代首次合成了铌镁酸铅Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3（简称PMN）后，人们发现了一系列具有复合钙钛矿结构的Pb（B'B"）O_3 化合物，该类化合物具有与普通铁电体很不相同的介电性质，这类化合物被通称为铅系复合钙钛矿型弛豫铁电体。弛豫铁电陶瓷是功能陶瓷大家族中一类十分引人注目的陶瓷材料，它具有很高的介电常数、相对低的烧结温度和由"弥散相变"引起的较低容温变化率，是一类重要的多层陶瓷电容器材料。同时它具有大的电致伸缩效应及小的电致应变滞后、回零性和重现性好等特点，因此在微位移器、制动器和机敏材料与器件等也有广阔的应用前景。特别重要的是，这些化合物很多都能与 $PbTiO_3$ 形成完全固溶体，并且存在一个类似PZT体系的准同型相界（MPB），组成在MPB的材料其介电和压电性能得到增强。

4.1 弛豫铁电体的基本特性

目前，研究最多和应用较广的弛豫铁电体主要是具有复合钙钛矿结构的铅系Pb（B'B"）O_3 系列材料，其中B'为 Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+}、Fe^{3+} 和 Sc^{3+} 等较低价阳离子，B"为 Nb^{5+}、Ta^{5+}、Ti^{4+} 和 W^{6+} 等高价阳离子。最具代表性的是Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3、Pb（$Zn_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3、Pb（$Ni_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 和Pb（$Sc_{1/2}Ta_{1/2}$）O_3（分别简称PMN、PZN、PNN和PST）等。弛豫铁电体与 $BaTiO_3$ 等普通铁电体相比，其主要特征表现在如下四方面。

1）弥散相变（DPT），即铁电到顺电相变是一渐变的过程，表现为介电常数与温度关系曲线中介电峰的宽化，没有一个确定的居里温度 T_c。通常将其介电常数最大值所对应的温度 T_m 称为特征温度。

2）频率色散，即介电和损耗峰值对应的温度随着测试频率的提高向高温方向移动，而介电峰值和损耗峰值分别略有降低和提高。

3）在转变温度 T_m 以上仍然存在较大的自发极化强度。

4）高于相变温度 T_m 时，介电常数与温度的关系不符合居里－外斯定律，而可表示为 $1/\varepsilon \propto (T-T_m)^{\alpha}$，式中 $1 \leqslant \alpha \leqslant 2$，$T_m$ 是介电常数的峰值对应的温度。

图3.3-60示出了弛豫铁电体与普通铁电体的介电性能的比较，表3.3-10则给出了弛豫铁电体和普通铁电体自发极化和介电常数与温度和频率关系的区别。

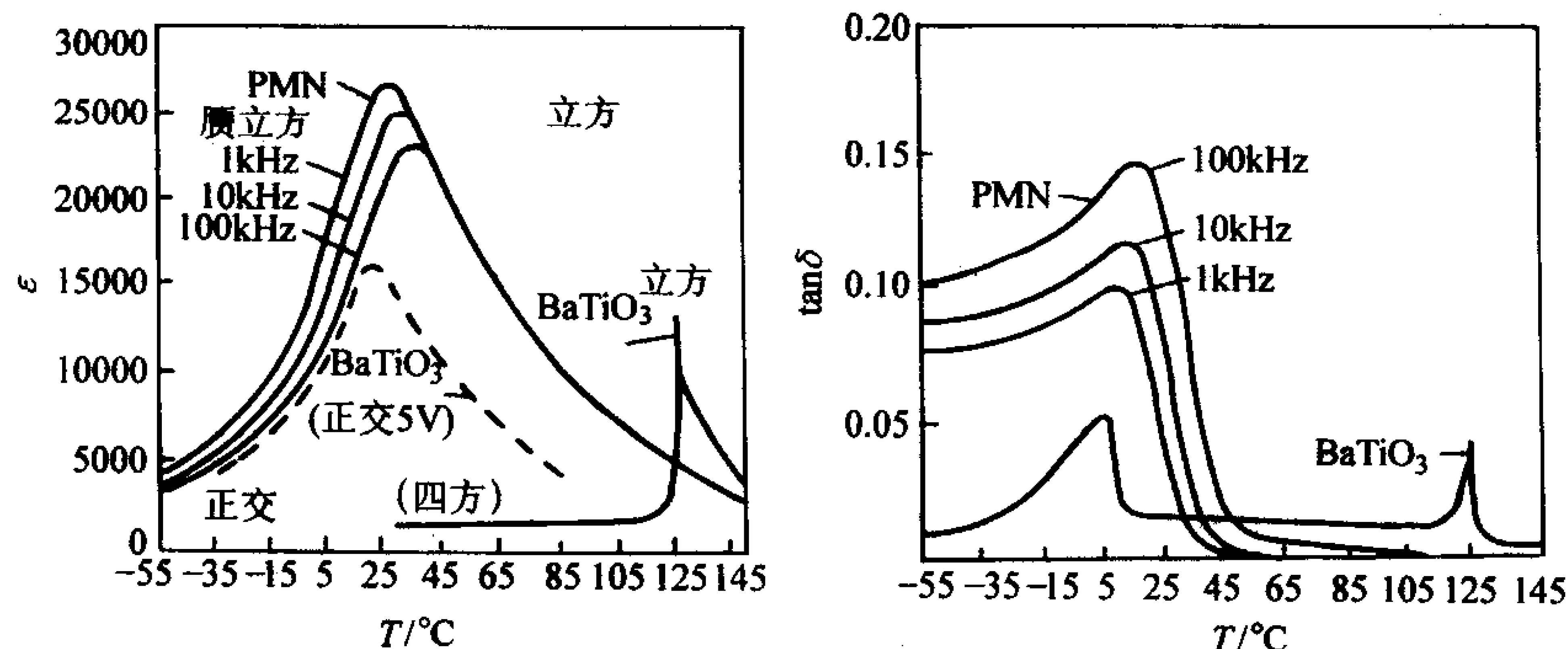


图3.3-60 弛豫铁电体与普通铁电体的介电性能比较

表 3.3-10 普通铁电体和弛豫铁电体的主要区别

性质	普通铁电体	弛豫铁电体
介温特性	在居里温度 T_c 有一级或二级相变，ε 陡变。温度在 T_c 以上时，ε 与 T 服从居里－外斯定律	在转变温度 T_m 附近存在弥散相变，ε 渐变。温度在 T_m 以上，ε 与 T 服从二次方定律
ε 与频率的关系	介电常数显示弱的频率依赖性，T_c 不随测试频率变化	介电常数呈现强的频率依赖性，T_m 随着测试频率的提高向高温方向移动（频率色散现象）
自发极化强度 P_s	P_s 大。温度在 T_c 以上时，P_s 为 0	P_s 小。温度在 T_m 以上时，P_s 仍然存在
光散射	强各向异性（双折射）	弱各向异性，无双折射
X 射线衍射	顺电－铁电相变引起的衍射线的分裂	准立方态，没有 X 射线衍射线的分裂

弛豫铁电体主要有复合钙钛矿型弛豫铁电体、钨青铜型弛豫铁电体、聚合物弛豫铁电体等，其中铅系复合钙钛矿弛豫铁电体是目前研究最多的一类。

弛豫铁电体的宏观性质是与其微观结构密切相关的，复合钙钛矿弛豫铁电体的一个显著特点是它的结构在不同尺度上显示出很大的不同。以 PMN 为例，就长程结构而言，在 5～800 K温度范围内保持准立方结构，不发生结构相变，呈现出各向同性的性质。Mg 和 Nb 随机分布在钙钛矿晶格的 B 位上，而 Pb 离子则偏离理想位置。就短程结构而言，弛豫铁电体中有极性微区的存在，X 射线和中子衍射发现 PMN 是由无序立方结构和嵌于其中的极性微区（大约 10 nm 尺度）组成的“复式”结构。极性微区是由离子沿［111］方向协同位移而形成的，具有菱方对称型（R3m）。

关于弛豫铁电体极化弛豫的原因，自 20 世纪 50 年代以来已先后提出了一些理论解释，其中有代表性的是 G.A.Smolenskii 提出的成分起伏理论和 L.E.Cross 提出的超顺电态理论等。

1）成分起伏理论　该理论是基于复合离子随机分布现象提出的，认为复合钙钛矿结构中的 B 位两种离子无序分布导致内部化学组分的不均匀，产生微观浓度与整体浓度相异的微区，成分的起伏导致了微区间居里温度的起伏。弛豫铁电体冷却时，微区从顺电相变为铁电相，在很宽的温度范围内，顺电区域与铁电区域共存，宏观上导致相变弥散。

根据 B 位离子随机分布的假设，利用 Debye 理论中偶极子弛豫极化的介电表达式，可以从理论上推导出弛豫铁电体在 T_m 以上介电曲线的二次方经验关系：

$$\frac{1}{\varepsilon}=\frac{1}{\varepsilon_m}+\frac{(T-T_m)^2}{2\varepsilon_m\delta^2} \tag{3.3-26}$$

成分起伏理论可以定性解释弛豫铁电体的一些主要物理特性，如弥散相变、频率色散、T_m 温度以上剩余极化等，是随后提出的各种弛豫铁电体理论的基础，该理论虽然最先提出了极性微区的概念，但没有指出极性微区的结构特征。

2）超顺电态理论　1987 年 L.E.Cross 等借鉴超顺磁理论，把弥散相变与极性微区的尺寸联系起来，提出了著名的超顺电理论。该理论认为：

① 在弛豫铁电体中存在很小的极性微区，其尺寸为几到几十纳米，与自旋磁簇相似；

② 极性微区在较高温度下是不稳定的，处于一种超顺电态；

③ 极性微区极化方向因热扰动而不停地改变方向。在理想的对称晶体中，极化态在各方向等同。而在弛豫铁电体中，微区成分起伏导致居里温度的涨落，对称性发生改变，使微区极化沿不同方向的自由能不同，引起微区极化矢量在各方向停留的时间长短不同而使其表现出微区极化。当温度低到一定程度，微区的极化矢量便“锁定”于自由能最低的方向，形成极性微畴。

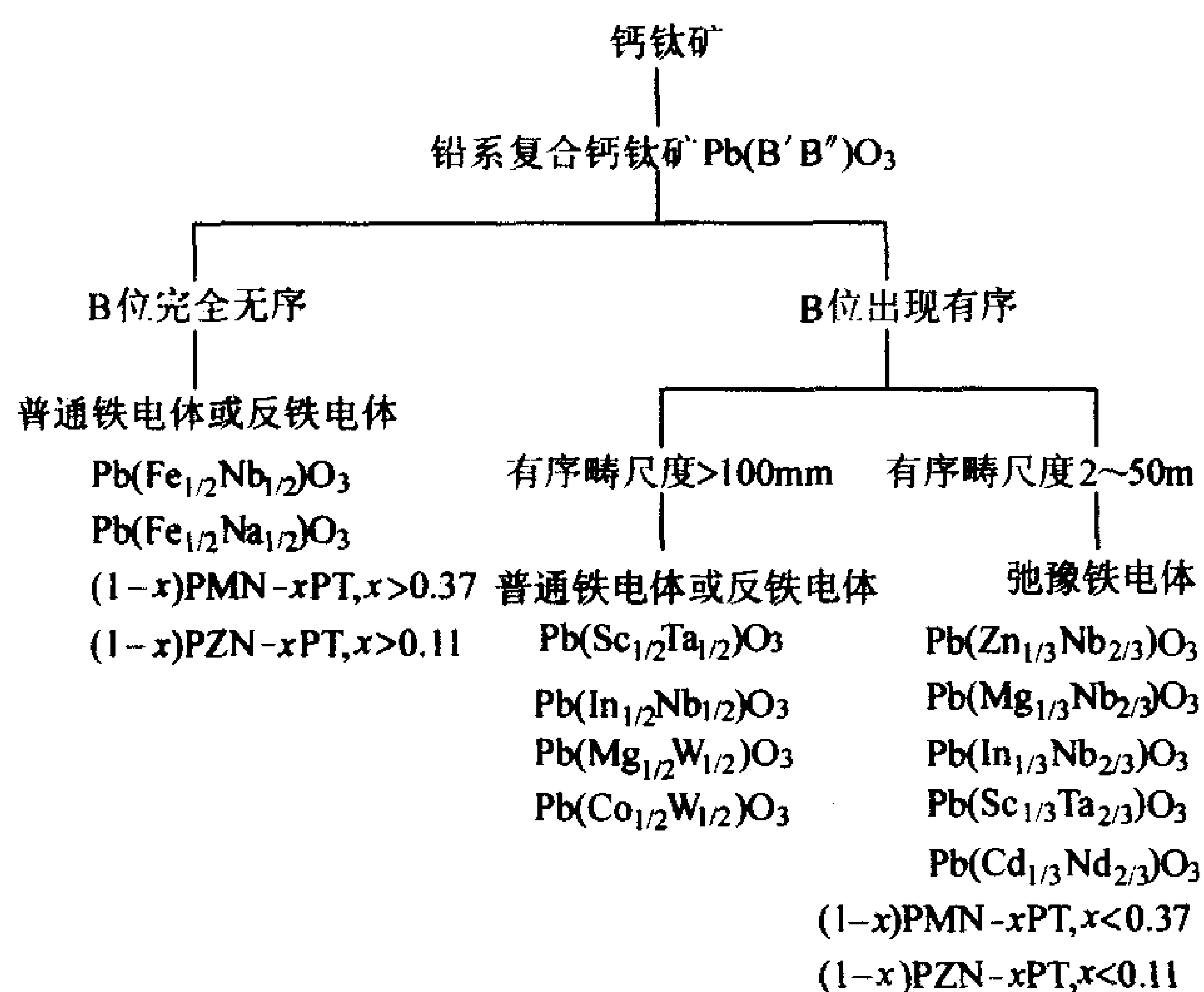
超顺电态理论着重强调了极性微区的动态行为，能对弛豫铁电体的老化、电致伸缩及二次电光效应以及微畴－宏畴的亚稳转变等性质给出合理的解释。在此基础上，人们进一步将微观结构与宏观性质能联系起来，提出了有序－无序转变理论。

3）有序－无序转变理论　复合钙钛矿结构 A（B′B″）O_3 中 B 位离子有序－无序排列对铁电体的弛豫特性有重要影响。当处于无序状态时，呈现强的弛豫特性，而当有序化增强时，弛豫特性减弱，介电响应趋向于普通铁电体的特性。有序－无序转变实际上是一种结构相变，相当于简单立方（无序态）向点阵常数为无序态时两倍的面心立方（$2a_0\times2a_0\times2a_0$）有序地转变。一般认为，B 位复合离子的半径差和价态差越大、A 位离子半径越小、B′:B″＝1:1 等条件有利于有序化。通过透射电镜观察和理论论证，在 Pb（B′B″）O_3 系统中，主要形成 B′:B″＝1:1 的有序微畴。这种有序微畴不同于一般意义上的铁电畴，而是以该微区结构与基体无序态不一致为特征，有的有序区的化学成分与无序区组分不一致，故又称为微化学畴，如在 Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 中发现存在非化学计量的 Mg:Nb＝1:1 有序畴，在有序畴内，相对 PMN 而言，Mg 过量而 Nb 不足，这种有序畴引起电荷不平衡，从而限制了畴的长大，使微畴的尺度限制在纳米量级，因此弛豫铁电体又可视为一种自组装的 0－3 型纳米复合材料。

外界条件可以改变弛豫铁电体的有序度和微畴的尺度，从而影响弥散相变程度。如热处理可以促进Pb($Sc_{1/2}Ta_{1/2}$)O_3 中 1:1 有序微畴的长大，而在 PMN 中 Mg:Nb＝1:1 有序畴引起电荷不平衡，热处理不会影响 B 位有序－无序状态，但通过引入减弱电荷不平衡度的机制，如掺 La^{3+} 可促进 PMN 中有序畴的长大，宏观上表现为相变弥散程度减弱。外加电场也会促进微畴的长大，如已发现外加电场可以促使 PLZT 中微畴－宏畴转变。另外，在 PLZT、PZN－PT、PMN－PT 等系统中，通过调节组成，也会改变弛豫特性，实现由弛豫铁电性向正常铁电性的转变。

B 位离子的有序排列对材料的许多性质都有很大影响，诸如居里温度、介电常数、DPT 程度等。N.Setter 和 Stenger 等分别研究了不同有序度的 PST 介电性能，认为低有序度或无序态的 PST 陶瓷具有较高的介电常数和弥散相变，高有序度或有序态具有较低的介电常数和尖锐陡变的居里峰。A.D.Hilton等提出有序度与介电性能的关系，认为在 Pb（$B'_xB''_{1-x}$）O_3 陶瓷中，当 $x\neq0.5$ 时，有序程度的增加导致材料弛豫程度的增强。

1990 年，Randall 在超顺电理论的基础上，分析了 B 位有序畴尺寸对铅系复合钙钛矿材料介电性能的影响，将完全无序和大尺度有序的材料归属于普通铁电体或反铁电体，纳米尺度有序和弛豫铁电性在一起。他根据 B 位有序畴尺度和介电特性对铅系复合钙钛矿材料进行分类，结果如下图所示：



在实际应用中，材料成分的改变可调节有序度，以获得性质理想的材料。此外，适当的掺杂可以改变电荷状态，从而调节有序度，如适量的 La^{3+} 掺入 PMN 中，使有序畴尺寸增大。

有序－无序理论仍然继承了成分不均匀理论的基本思想，认为无序是弛豫铁电体特征的结构基础，极性微区相当于一个独立的自由偶极子，而未考虑它们之间的相互作用。

4）玻璃态极化理论　弛豫铁电体的二次电光效应和电致伸缩效应表明，在高于 T_m 几百度的温度范围内，材料内部仍存在有局域的、方向随机分布、不可逆的自发极化强度。由于方向随机分布，材料不表现宏观的极化强度，即 $\sum P_i = 0$，但 $\sum P_i^2 = 0$，因此材料的弹性和光学性质都呈现出非线性。弛豫铁电体中这种极化方向的随机分布类似于玻璃中短程有序区的随机排列，因此，Schmidt 等将弛豫铁电体的微区极化类比于玻璃中的晶化过程，称为玻璃态极化。在此基础上，Viehland 等考虑到偶极子之间的相互作用，引入"冻结温度" T_f 的概念，它反映了偶极子之间的相互作用引起的冻结过程，即偶极子在冻结过程中由于相互作用，在 T_f 温度时没有形成长程有序状态，而出现了类似于玻璃体中发生的长程无序，但在几个埃到十几个埃范围内短程有序的状态。因此，弛豫时间可用 Vogel－Fulcher 关系式来表达：

$$\tau = (\omega_0)^{-1}\exp\left[\frac{E_a}{k_B(T-T_f)}\right] \qquad (3.3\text{-}27)$$

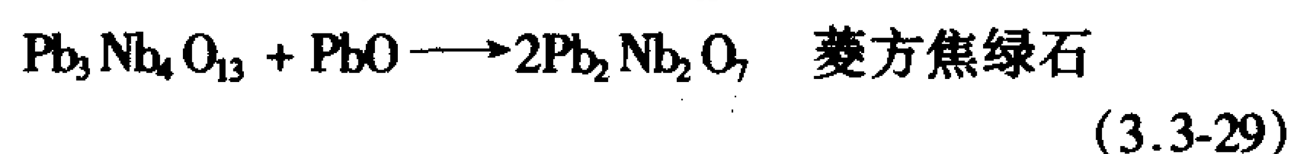
在随后的剩余极化强度、极化结构和相关长度等物理量随温度的变化规律的研究中证实了 T_f 的存在。

4.2　弛豫铁电体的结构稳定性和制备工艺

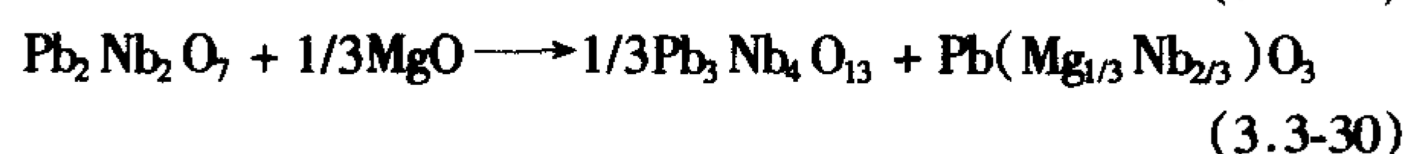
铅系弛豫铁电陶瓷具有优良的介电性能，但存在的主要问题是难以制备单相钙钛矿结构的陶瓷，容易产生对性能不利的焦绿石相。有关焦绿石相的形成过程和机制目前尚存在争议，但一般认为取决于反应过程的动力学因素和反应体系的热力学因素。以 Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 为例，其合成过程一般认为按以下反应机制进行：



$$3PbO + 2Nb_2O_5 \longrightarrow Pb_3Nb_4O_{13} \quad 立方焦绿石 \qquad (3.3\text{-}28)$$



$$Pb_3Nb_4O_{13} + PbO \longrightarrow 2Pb_2Nb_2O_7 \quad 菱方焦绿石 \qquad (3.3\text{-}29)$$



$$Pb_2Nb_2O_7 + 1/3MgO \longrightarrow 1/3Pb_3Nb_4O_{13} + Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \qquad (3.3\text{-}30)$$

即在反应过程中，PbO 和 Nb_2O_5 首先在约 530～600℃反应生成立方焦绿石相 $Pb_3Nb_4O_{13}$，当温度在 600～700℃时，$Pb_3Nb_4O_{13}$ 再与 PbO 反应生成菱方焦绿石相 $Pb_2Nb_2O_7$，然后在较高温度下（700～800℃）$Pb_2Nb_2O_7$ 和 MgO 反应生成 PMN，但同时又析出 $Pb_3Nb_4O_{13}$ 相。

另有研究发现，除了 $Pb_3Nb_4O_{13}$ 焦绿石相外，还发现含有镁的焦绿石相，其分子式大致为：$Pb_{1.83}Nb_{1.71}Mg_{0.29}O_{6.39}$，但确切的镁含量目前还无法确定。

对于焦绿石相的形成及转化的动力学过程目前仍缺乏有效的动力学数据，但一般认为焦绿石相的形成主要是由各反应物不同的反应能力引起的。MgO 的反应活性较差，而 PbO 和 Nb_2O_5 易在低温下生成稳定的焦绿石相，阻碍与 MgO 的进一步反应，易残留有中间相，即焦绿石相。形成焦绿石相的组成取决于所用原料的纯度、细度及混合均匀程度等。另外，焦绿石相的形成还与 PbO 的易挥发有关，PbO 的挥发可促进焦绿石相的生成。

从热力学角度看，合成过程中焦绿石相的形成反映了某些铅系复合钙钛矿结构的不稳定性。对于通式为 ABO_3 钙钛矿结构稳定性的两个基本要求是：①正离子半径应该在适当的限度内；②正－负离子相互间应该有强的离子键。第一个要求关系到钙钛矿单胞的尺寸。Goldschmidt 提出了一个容差因子"t"的概念，并给出：

$$t = (r_A + r_B)/\sqrt{2}(r_B + r_O) \qquad (3.3\text{-}31)$$

式中，r_A、r_B 和 r_O 是各个离子的半径。Goldschmidt 提出，如果认为离子半径是基于八面体配位，则钙钛矿结构稳定存在的范围限于 $t = 0.77 \sim 0.99$ 的范围。如果 A 位正离子的半径修正配位数为 12，则 t 的范围应是 0.88～1.09。第二个要求关系到离子键的强弱，离子键的强弱正比于负、正离子电负性之差。对一系列钙钛矿化合物的容差因子和电负性进行统计计算发现，铅系钙钛矿的电负性和容差因子普遍比钡、锶为基的钙钛矿结构小，因此不少铅系化合物较难形成稳定的钙钛矿结构。铅系化合物形成钙钛矿的难易趋势为：PZN < PCN < PIN < PSN < PNN < PMN < PFN < PFW < PZ < PT。

抑制和消除焦绿石相的工艺措施包括：多次反复预烧；加过量的 MgO 和 PbO；先将 PbO 与 Nb_2O_5 预合成 $Pb_2Nb_2O_5$，然后再与 MgO 合成 PMN；用溶胶－凝胶法制备高活性 MgO 等粉体。而被认为最有效的是两步预产物合成法，其反应顺序为：



$$MgO + Nb_2O_5 \longrightarrow MgNb_2O_5 \qquad (3.3\text{-}32)$$



$$MgNb_2O_5 + 3PbO \longrightarrow 3Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \qquad (3.3\text{-}33)$$

即第一步先将 MgO 和 Nb_2O_5 在 1 000℃合成 $MgNb_2O_5$，第二步再将 $MgNb_2O_5$ 与 PbO 在 700～900℃反应形成钙钛矿化合物 Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3，采用该方法可以合成多种单一钙钛矿结构的铅系弛豫铁电体，在制备弛豫铁电陶瓷时被广泛采用。不过，该方法不适合于 PZN、PIN 等稳定性较差的铅系化合物，这些化合物的合成必须加入高容差因子的 $BaTiO_3$、$PbTiO_3$、$SrTiO_3$ 等简单钙钛矿化合物作为稳定剂，才能抑制焦绿石相的形成。

从热力学上，可以通过提高容差因子和电负性差的途径提高钙钛矿结构的稳定性，实验发现，在 PZN 中添加大容差因子的 $BaTiO_3$、$PbTiO_3$、$SrTiO_3$ 等简单钙钛矿化合物可以起到提高钙钛矿结构稳定性的作用，有效抑制焦绿石相的形成。表 3.3-11 列出了 PZN 和稳定 PZN 钙钛矿的电负性和容差因子，表 3.3-12 为稳定 PZN 钙钛矿结构所需添加物的用量。

表 3.3-11　PZN 和稳定 PZN 钙钛矿的电负性和容差因子

组成	ΔX	t
PZN	1.8	0.984
0.94PZN-0.6BT	1.83	0.988

续表 3.3-11

组成	ΔX	t
0.9PZN-0.1BZN	1.845	0.988
$Pb_{1-y}K_y(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-y/2}(y=0.1)$	1.849	0.988
0.9PZN-0.1ST	1.845	0.984 5
0.70PZN-0.30PT	1.815	0.995
0.70PZN-0.55PZ	1.855	0.973
0.25PZN-0.75PMN	1.850	0.988

表 3.3-12 稳定 PZN 钙钛矿结构所需添加物的用量

稳定剂	添加量（摩尔分数）/%
$BaTiO_3$	6~7
$SrTiO_3$	9~10
$PbTiO_3$	25~30
$BaZrO_3$	15~18
Ba（$Zn_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3	15
$PbZrO_3$	55~60

4.3 弛豫铁电陶瓷的相关系

自发现简单钙钛矿化合物对铅系弛豫铁电体的钙钛矿结构具有稳定作用以来，对由弛豫铁电体和其他钙钛矿化合物构成的二元及三元系统的相关系开展了系统研究，并对相关的结构和性能进行了大量研究，发现了一些具有实用价值的新材料。在已研究的众多系统中，以 PZN - BT、PZN - BT - PT、PZN - PT 和 PMN - PT 研究得最多。图 3.3-61 和图 3.3-62 分别是 PZN - BT 二元体系和 PZN - BT - PT 三元体系的相图。

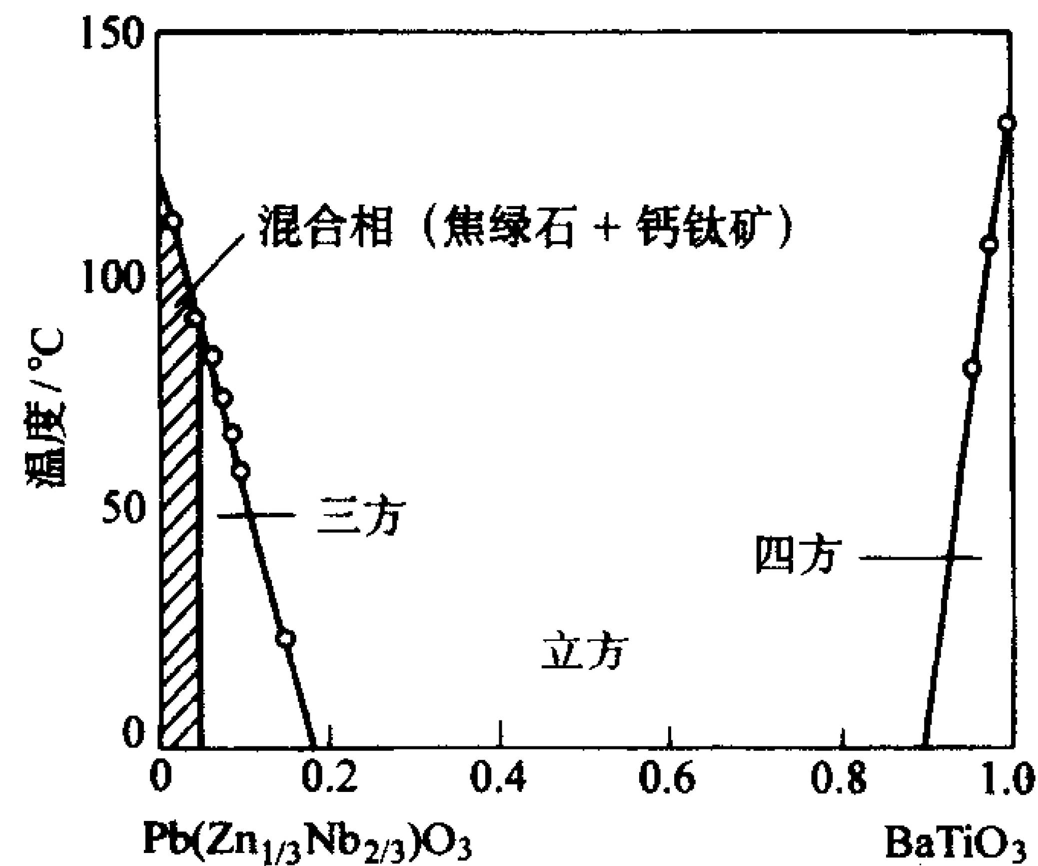


图 3.3-61 Pb（$Zn_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3-$BaTiO_3$ 二元系统相图

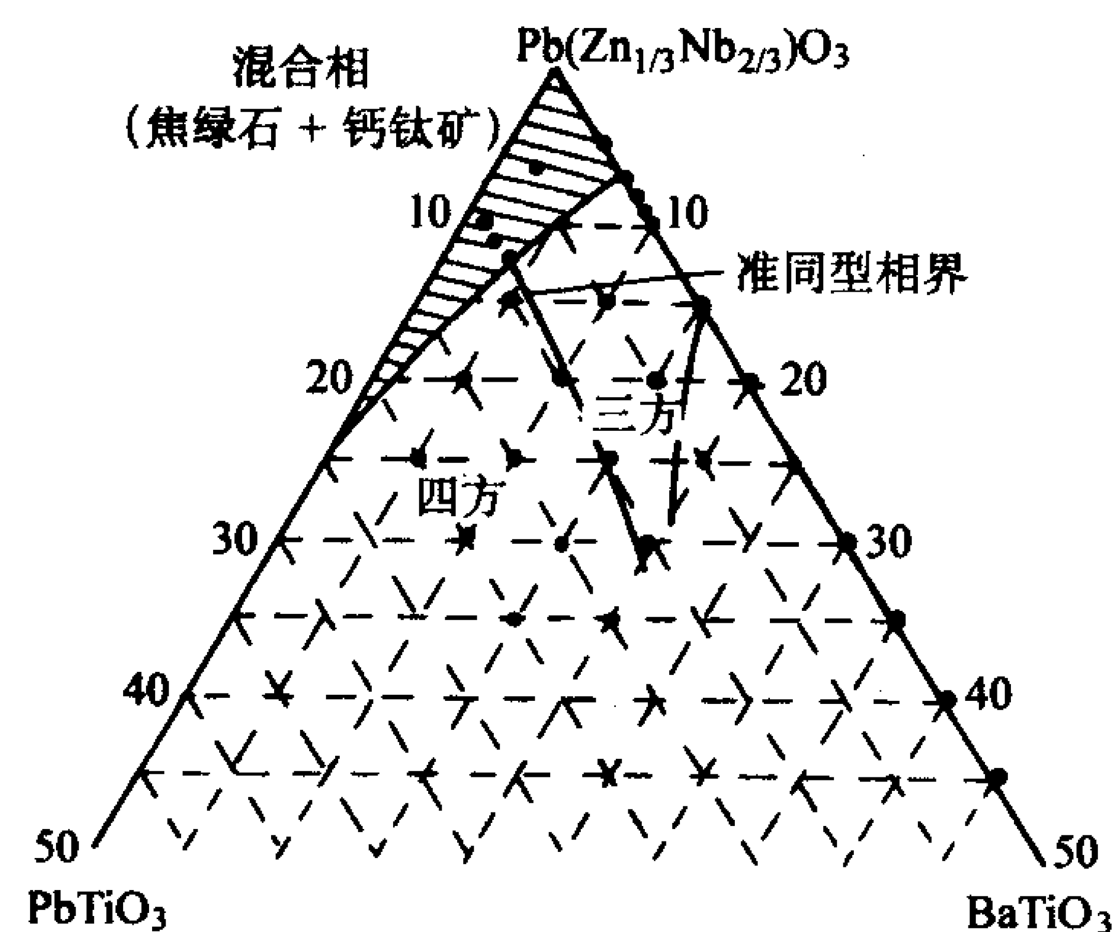


图 3.3-62 Pb（$Zn_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 - $BaTiO_3$ - $PbTiO_3$ 三元系统相图

在 PZT - BT 二元系统中，随着 BT 含量的不同，有立方、菱方和四方三种钙钛矿晶相出现，在 BT 含量很少时，由于不足以稳定 PZT 的钙钛矿结构，因而出现钙钛矿相和焦绿石相两相共存的区域，焦绿石相的存在会使陶瓷材料的介电性能显著降低。在 PZN - BT - PT 三元系统中，也存在立方、菱方和四方三种钙钛矿晶相，其中，在 PT 含量约 10（摩尔分数）% 处存在菱方 - 四方准同型相界（Morphotropic Phase Boundary，简称 MPB），在 MPB 附近，材料表现出优异的介电和压电性能。通常随着 PT 和 BT 含量的增加，陶瓷的弛豫特性降低，由典型的弛豫特性向正常铁电性转变。

在通常的铁电陶瓷中，如果两个铁电体能够形成无限互溶的固溶体，则固溶体的相变温度一般处于两个铁电体单元的相变温度之间，如 BT - PT 的居里温度会在 120~490℃ 范围内变化。PZN 和 BT 的居里温度分别为 140℃ 和 120℃，而 PZN - BT系固溶体的相变温度随着 BT 含量的变化出现异常，随着 BT 量增加，相变温度连续降低直至 - 130℃，随后当 BT 高于 80%（摩尔分数）时，相变温度又回升，如图 3.3-63 所示。PZN - BT固溶体系相变温度异常变化的原因目前尚不清楚，可能与富含 Ba（$Zn_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 顺电微区的存在有关。

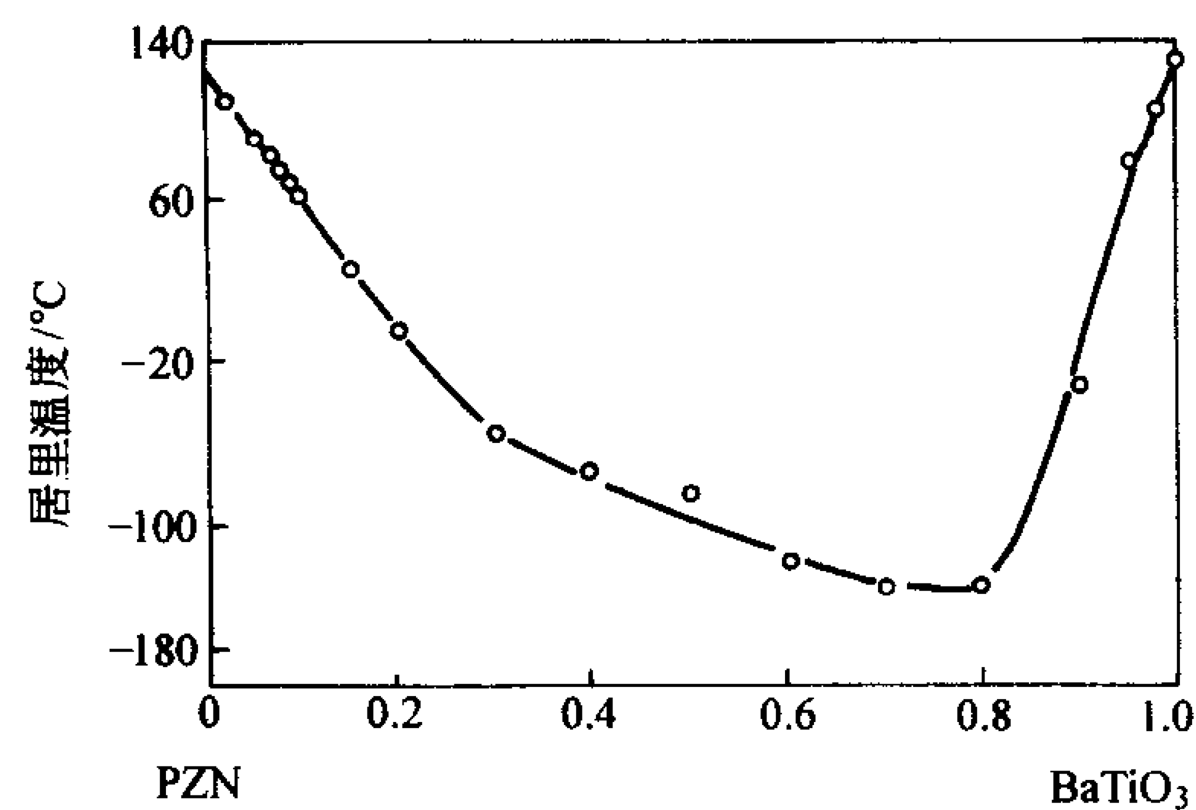


图 3.3-63 PZN - BT 二元系固溶体的相变温度变化

PZN - PT 二元系统相图因为最近弛豫铁电体单晶的研究而引起了广泛关注，图 3.3-64 为PZN - PT 二元系相图，可见，该系统相图与 $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ 二元系相图很相似，在四方相（T）和三方相（R）之间存在一准同型相界，准同型相界的概念最初是由Jaffe等提出并定义的，在PZT体系中，准同型相界是四方相和菱形相共存且两相含量相等时的一个组成点。后来，又有人把四方相和菱形相具有相等Gibbs自由能时的组成点定义为准同型相界，并推导出菱形相与四方相的比例为 3:2，但无论怎么定义，都认为是一个由四方相和菱形相两相共存的区域，并由此决定了在相界附近具有异常的介电和压电性能。但最近Noheda等发现在 PZT 相界附近存在单斜相，并认为单斜相作为菱形相到四方相的过渡相存在。在PZN - PT 二元系相图中，最近也发现在 MPB 附近第三相——正交相（O）的存在，如图 3.3-64 所示。PZN - PT二元系固溶体的相变温度随 PT 量的变化与 PZN - BT 不同，随着 PT 增加，相变温度由纯 PZN 的 140℃升高到纯 PT 的 490℃。

PMN - PT 二元系统相图与 PZN - PT 相似，也在四方相与菱形相之间存在一准同型相界，在 MPB 附近具有优异的介电与压电性能，只是 MPB 点处在 33%（摩尔分数）PT 左右。

4.4 弛豫铁电陶瓷的物理性能及应用

弛豫铁电体陶瓷具有许多优异的介电、铁电和压电性能，使弛豫铁电陶瓷成为一类重要的介质材料和新型的压电材料而获得广泛的应用。

（1）介电性能

弛豫铁电体与普通铁电体相比具有异常高的介电常数，

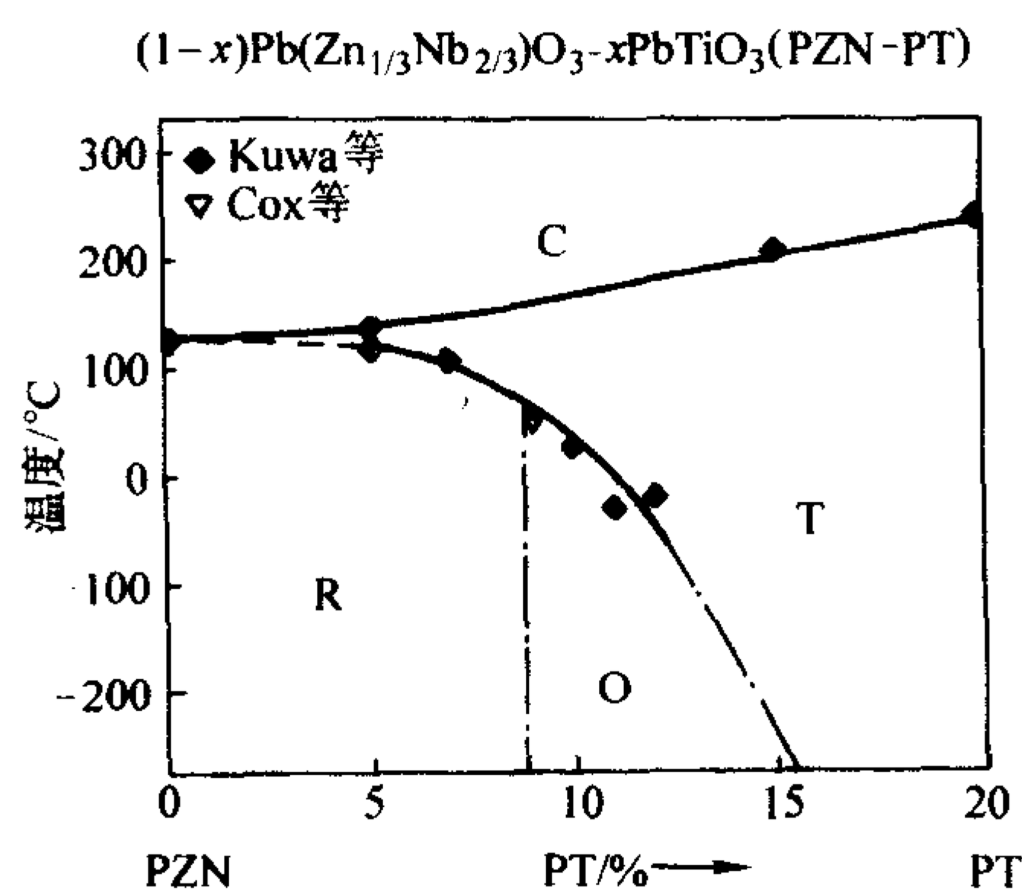


图 3.3-64 PZN-PT 二元系相图

如弛豫铁电单晶 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的峰值介电常数可达 50 000，多晶形式的弛豫铁电陶瓷一般在 20 000 左右，由于其低的烧结温度和宽化的介温曲线，弛豫铁电陶瓷是性能优异的多层陶瓷电容器介质材料。

弛豫铁电体的高介电常数一般认为起因于复合钙钛矿结构中 B 位离子的宏观无序分布。在$A(B'B'')O_3$ 复合钙钛矿结构中，由于较大的 B 位离子支撑了结晶骨架，较小的 B 位离子在无序结构中有较大的"活动"空间。而在有序排列的结构中，较小的 B 位离子的邻近原子紧密、有规律地围绕其排列，这种有序结构中缺乏可以"活动"的空间。在电场作用下，具有较大"活动"空间的 B 离子很容易进行位移而不会使其周围氧八面体骨架发生大的畸变。单位电场强度使得极化强度比较大，因而材料具有高的介电常数和较大的居里-外斯常数。

弛豫铁电体高介电常数和低烧结温度是其作为多层陶瓷电容器（MLCC）介质材料的应用基础，表 3.3-13 给出了一些可能用于多层陶瓷电容器的弛豫铁电体的介电性能，同时给出了 $BaTiO_3$ 和 $PbTiO_3$ 的性能作为比较。因弛豫铁电体的烧结温度低，可以采用 Ag-Pd 内电极，从而大大降低了 MLCC 的成本。

表 3.3-13 一些弛豫铁电体的介电性能

材料（缩写）	T_m/℃	ε_m	烧结温度/℃
$Pb(Fe_{1/2}Nb_{2/3})O_3$(PFN)	112	24 000	1 100
$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$(PFW)	-90	20 000	850
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(PMN)	-12	18 000	1 150
$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$(PMW)	39	300	1 000
$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(PNN)	-150	4 000	1 150
$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(PZN)	140	22 000	单晶
$Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$(PST)	26	3 000	1 300
$PbTiO_3$(PT)	490	8 000	1 200
$BaTiO_3$(BT)	130	12 000	1 300

注：PMW 为反铁电体；PT 和 BT 为正常铁电体。

作为多层陶瓷电容器介质材料，与普通铁电陶瓷相比，弛豫铁电陶瓷具有许多优异的性能，如异常高的介电常数、宽化的介电温度曲线和相当低的烧结温度等。图 3.3-65 为弛豫铁电陶瓷和 $BaTiO_3$ 陶瓷的相对介电常数与电容温度系数之间的关系。可见，对满足特定温度稳定性要求的介质材料，弛豫铁电陶瓷表现出更高的介电常数，而在一定介电常数下，弛豫铁电陶瓷有更稳定的温度特性。图 3.3-66 为由两种铁电陶瓷为介质材料的 MLCC 的绝缘电阻与电容乘积随温度的变化，可见，弛豫铁电陶瓷的 *RC* 值明显高于 $BaTiO_3$ 陶瓷，且温度敏感性较小，反映了弛豫铁电陶瓷比 $BaTiO_3$ 陶瓷具有更优异的绝缘性能。

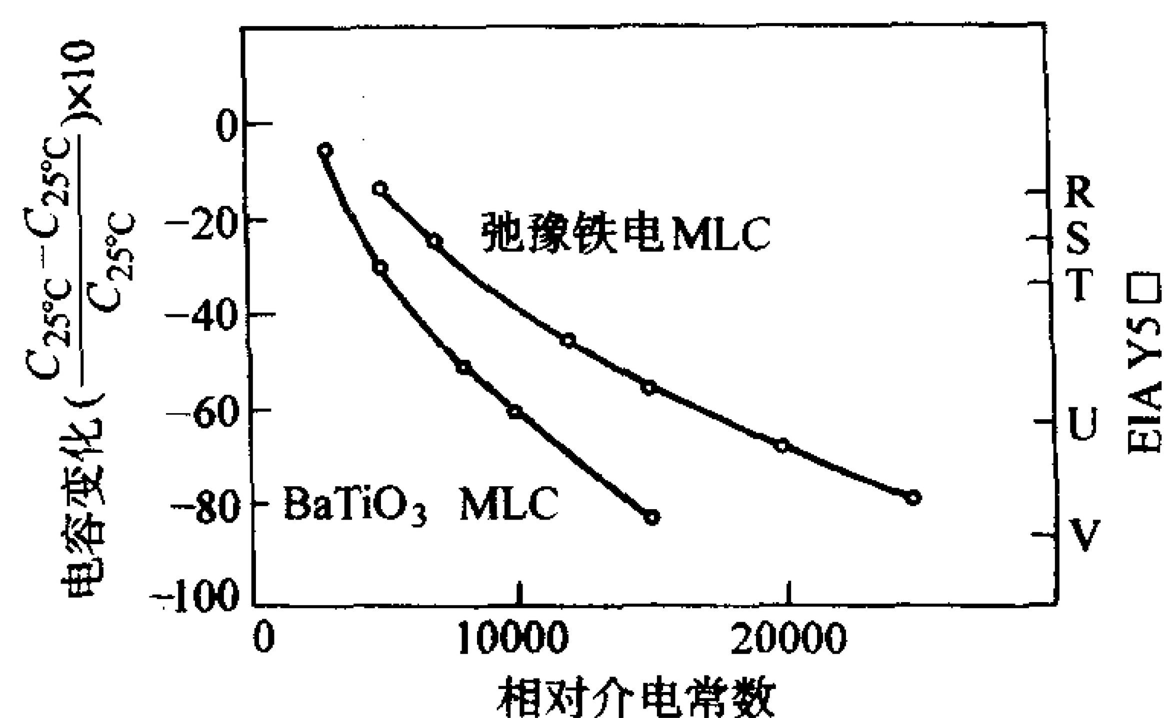


图 3.3-65 弛豫铁电陶瓷和 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电常数与容温系数比较

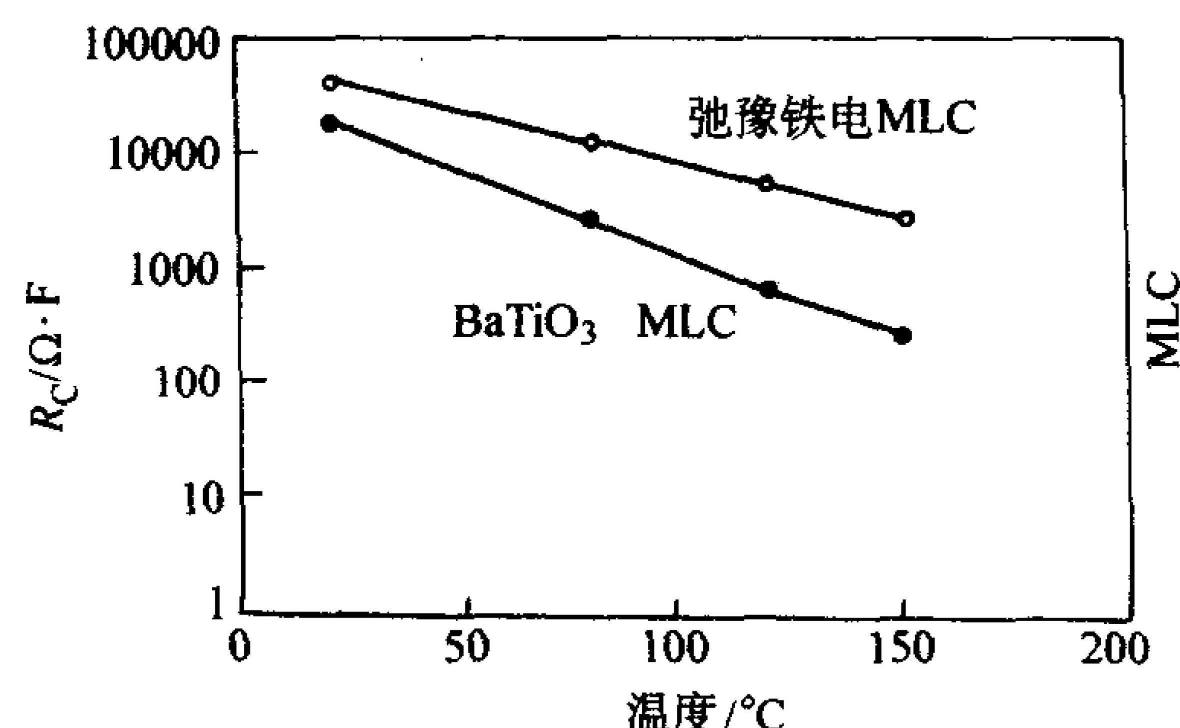


图 3.3-66 两种铁电陶瓷为介质材料的 MLCC 的 *RC* 随温度的变化

图 3.3-67 示出了弛豫铁电陶瓷和 $BaTiO_3$ 陶瓷的直流偏压特性，与 $BaTiO_3$ 陶瓷相比，对于相同数值的介电常数，弛豫铁电陶瓷具有更好的电压稳定性。

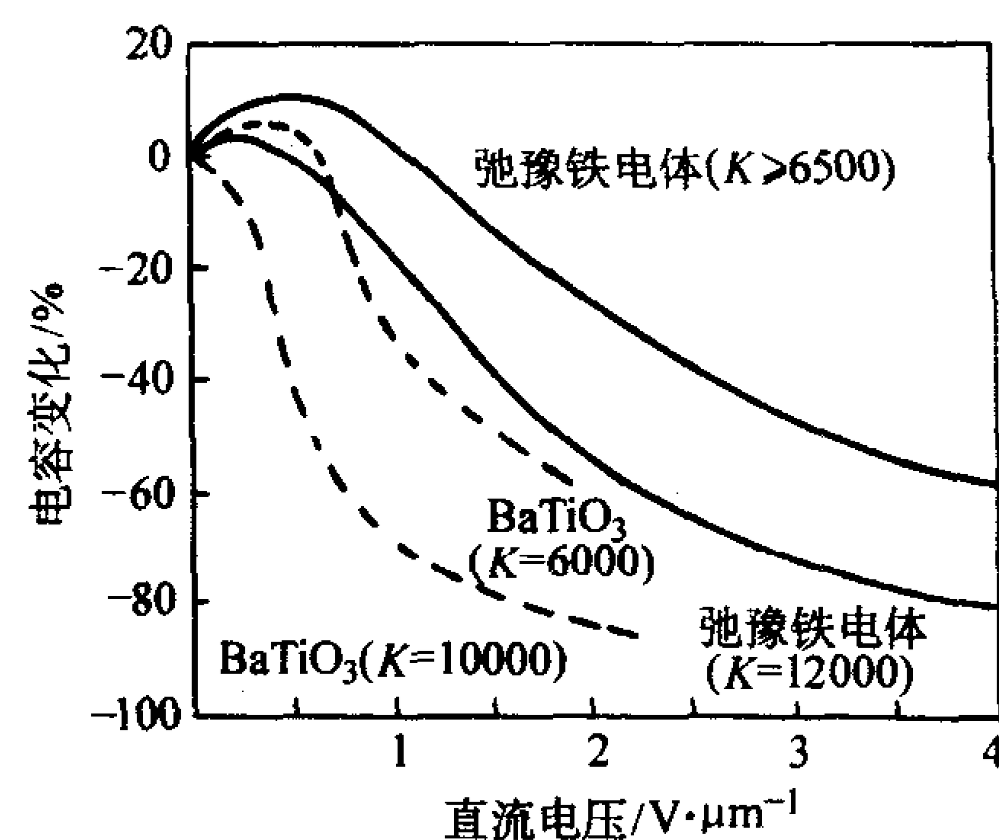


图 3.3-67 弛豫铁电陶瓷和 $BaTiO_3$ 陶瓷的直流偏压特性

从以上比较可见，弛豫铁电陶瓷作为 MLCC 介质材料，其主要介电性能都优于 $BaTiO_3$ 陶瓷，因此作为一类高性能的低烧高介 MLCC 材料在 20 世纪 80～90 年代曾得到了广泛研究和发展，目前，铅系弛豫铁电体为介质材料具有 Y5V 和 Z5U 温度特性的高性能 MLCC 已实现工业化生产，材料主要集中在 PMN、PZN、PNN、PMW 等体系中。

与 $BaTiO_3$ 相比，弛豫铁电体的介温曲线上仅有一个相变峰，因此采用类似 $BaTiO_3$ 掺杂改性的方法难以获得温度稳定性要求较高的介质材料，如 X7R（$\Delta C/C \leqslant \pm 15\%$，$-55 \sim +125$℃）特性的材料。为了得到温度稳定的介质材料，可以采用复相设计的概念，利用两种或多种具有不同相变温度的弛豫铁电体，共烧形成复相或复合陶瓷，改善其温度稳定性。采用混合烧结或叠层共烧的方式，已开发成功具有 X7R 温度特性的弛豫铁电陶瓷介质材料。

但弛豫铁电陶瓷作为介质材料应用时，与 $BaTiO_3$ 陶瓷相比具有以下缺点：

① 具有比较强的频率弥散特性，使 MLCC 频率稳定性差；

② 在低于相变温度的温区，具有较高的介质损耗；

③ 弛豫铁电体一般具有较大的时效老化速率；

④ 含有毒元素铅，不利于环保。

(2) 压电性能

弛豫铁电材料具有大的电致伸缩应变和小的应变滞后，这一特性使弛豫铁电陶瓷在新型微位移器、制动器以及机敏器件方面具有广阔的应用前景和开发潜力。

图 3.3-68 给出了 PZT 压电陶瓷与 PMN 弛豫铁电陶瓷的电致伸缩应变。在PZT压电陶瓷中施加一小电场时，由于逆压电效应，产生的应变与电场近似成线性关系，而当电场增大时，应变曲线会偏离直线同时出现明显的滞后现象，即蝶形应变曲线，这是由于极化反转的缘故。而对于弛豫铁电陶瓷，由于无序的复合钙钛矿结构和缺乏宏观的畴结构，呈现出大的应变，其应变量可达 0.1%（即 1 cm 的样品可以伸长 10 μm），且几乎没有滞后现象。弛豫铁电体的电致伸缩特性对于要求线性、无滞后响应的驱动器应用具有特别的意义，是伺服型位移换能器的最佳候选材料。

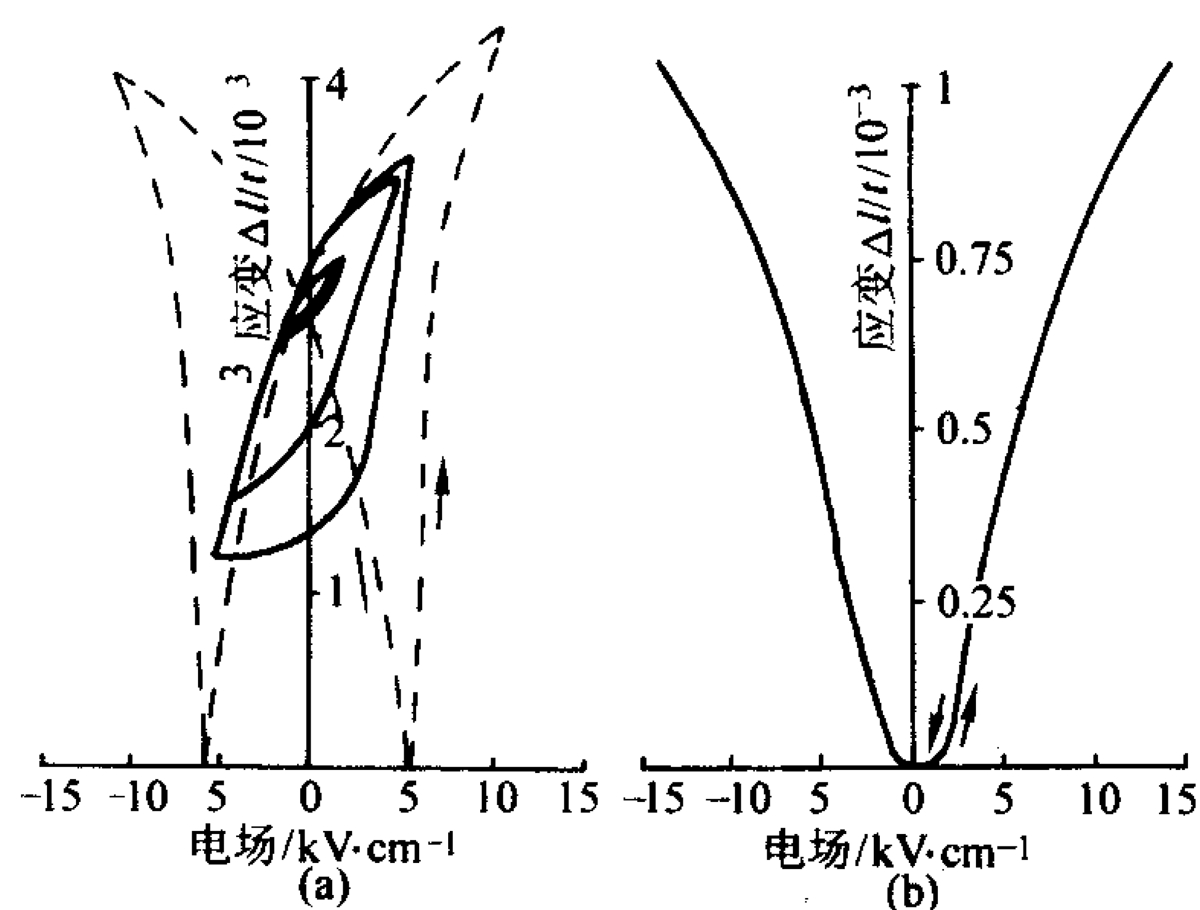


图 3.3-68 PZT 压电陶瓷（a）与 PMN 弛豫铁电陶瓷（b）的电致伸缩应变

与 PZT 等固溶体压电陶瓷一样，在弛豫铁电体与普通铁电体构成的固溶体系中，也会存在类似的准同型相界(MPB)，在准同型相界附近的组成表现出异常高的介电和压电性能，如 PZN－PT 二元体系，在准同型相界［约 10%（摩尔分数）$PbTiO_3$］附近的单晶，在［001］方向上 d_{33} 高达 2 500 pC/N，k_{33} 达到 94%，应变达到 0.16% 左右。PMN－PT在准同型相界［约 33%（摩尔分数）$PbTiO_3$］的单晶其 d_{33} 也高达 1 500 pC/N。图 3.3-69 为 PZN－PT 单晶体的压电系数 d_{33} 随着 PT 含量的变化，可见，随 PT 含量的增加，在经过 MPB 时，发生了由菱形相 R 向四方相 T 的转变，性能也随之发生异常变化，最佳性能出现在准同型相界的菱形晶系一侧，且表现出明显的各向异性，沿［001］方向的压电性能比［111］方向高得多。多晶弛豫铁电陶瓷也呈现出很好的压电性能，在PMN－PT系统中，PT 含量在 33%（摩尔分数）的准同型相界附近的烧结陶瓷，其 d_{33} 可达 720 pC/N，k_p 达 63%，与 PZT 压电陶瓷材料的性能相当。图 3.3-70 为PZN－PT、PMN－PT和几种压电陶瓷的应变－电场特征比较，可见，弛豫铁电单晶比压电陶瓷具有更优异的机电性能。因此，弛豫铁电单晶成为新一代高性能换能器材料。

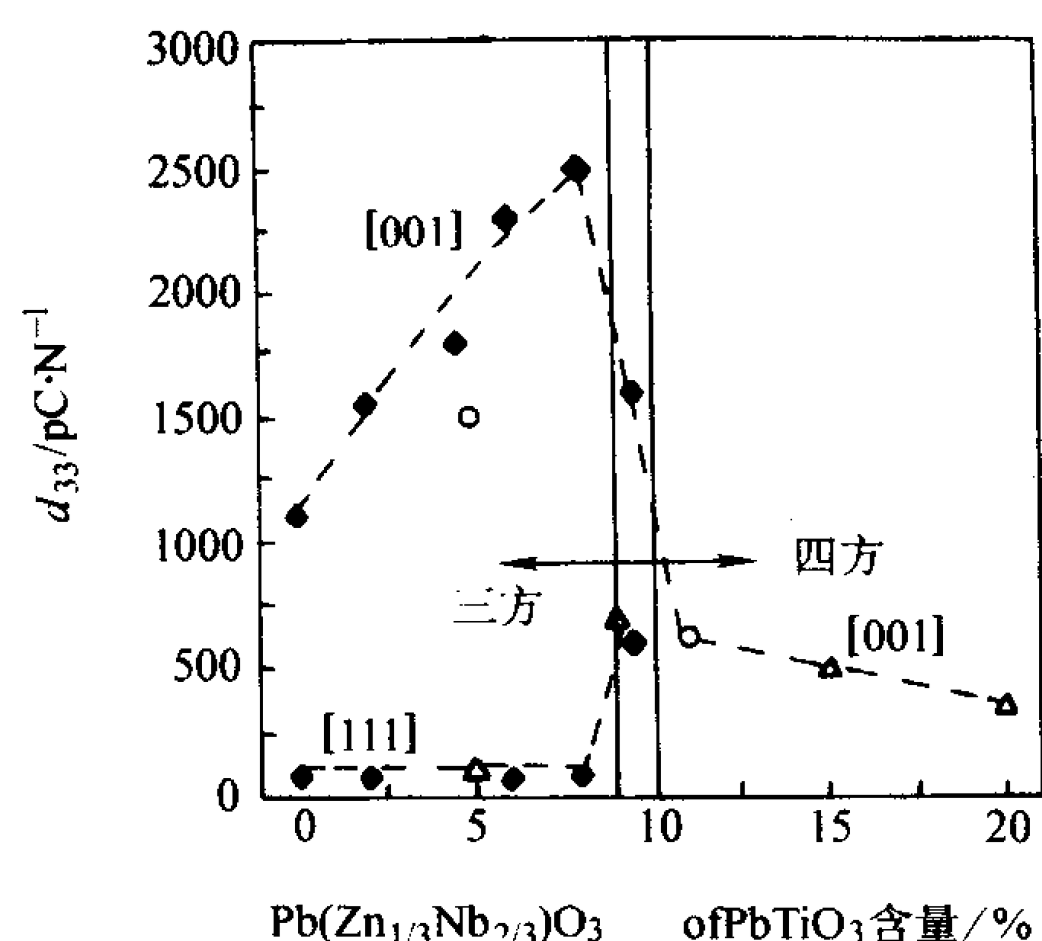


图 3.3-69 PZN－PT 单晶的压电系数 d_{33} 与组分、晶向的关系

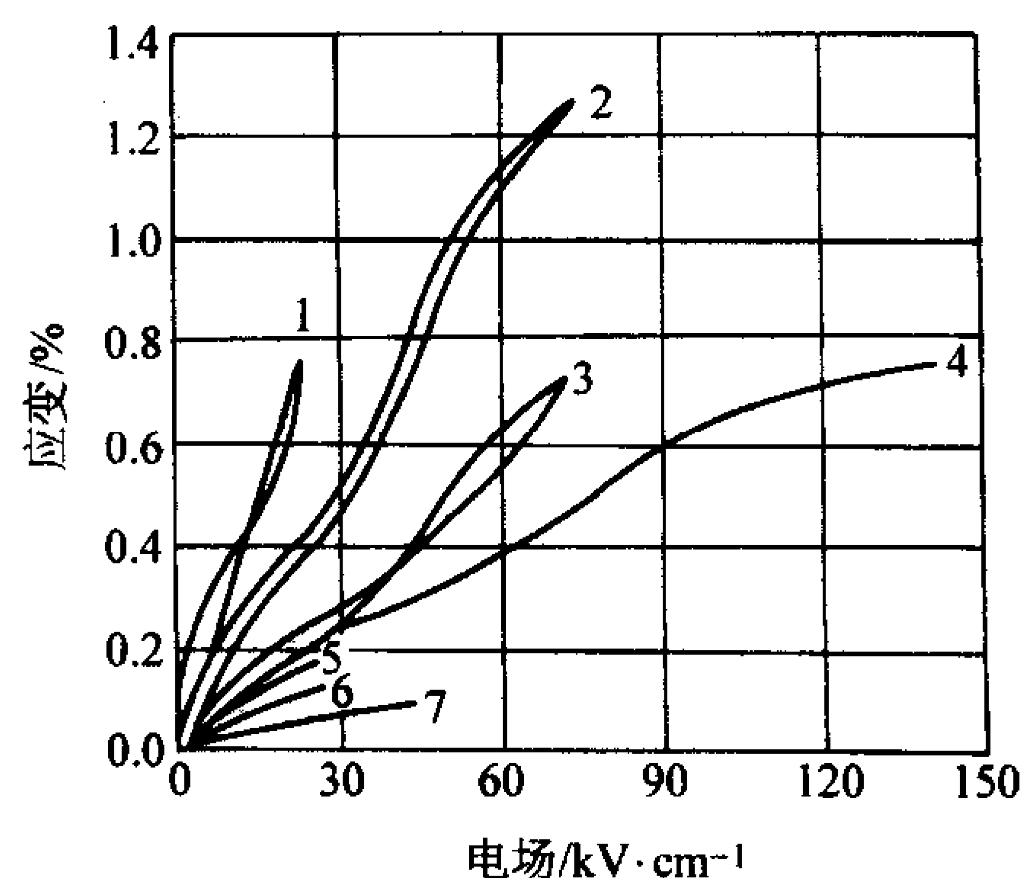


图 3.3-70 PZN－PT、PMN－PT 和几种压电陶瓷的应变－电场特征

1—PZN－8.0%PT；2—PZN－4.5%PT；3—PZN；4—PMN－24%PT；5—PZT－5H 陶瓷；6—PMN－PT 陶瓷；7—PZT－8 陶瓷

5 非钙钛矿结构铁电陶瓷

5.1 铋层状结构铁电陶瓷

除一些具有钙钛矿结构的化合物如 $BaTiO_3$、PLZT 和 PMN 等为铁电体外，还有一些非钙钛矿结构的化合物也具有铁电特性，也是具有重要应用价值的铁电体，这包括铋层状结构铁电体、钨青铜结构铁电体、焦绿石结构铁电体和铌铁矿结构铁电体，这些铁电体的共同结构特征是含氧八面体结构。

含铋的氧八面体层状结构化合物铁电体的化学通式为：$(Bi_2O_2)^{2+}(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$，其中，A 和 B 分别代表离子半径和价数合适的离子，A＝Bi，Pb，Ba，Sr，Ca，Na，K 及稀土元素，B＝Ti，Nb，Ta，W，Mo，Fe，Co，Cr 等，n＝1，2，3，4，5。其结构特点是类钙钛矿层$(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2+}$与铋层 $(Bi_2O_2)^{2+}$ 的层面与氧八面体的四重轴垂直，每隔 n 个类钙钛矿氧八面体层出现一个铋层，这种层状结构可看成是一种天然的铁电超晶格。图 3.3-71 是其中一种有代表性的化合物 $PbBi_2Nb_2O_9$ 的结构示意图。

这类化合物的熔点大都在 1 100℃以上，铁电居里温度也比较高，大都在 300～600℃之间，室温时相对介电常数约 100～300。这类晶体中研究较多的有 Bi_4TiO_{12}、Bi_3TiNbO_9 和 $PbBi_2Nb_2O_9$等。表 3.3-14 列出了一些铋层状化合物的主要物理性质。

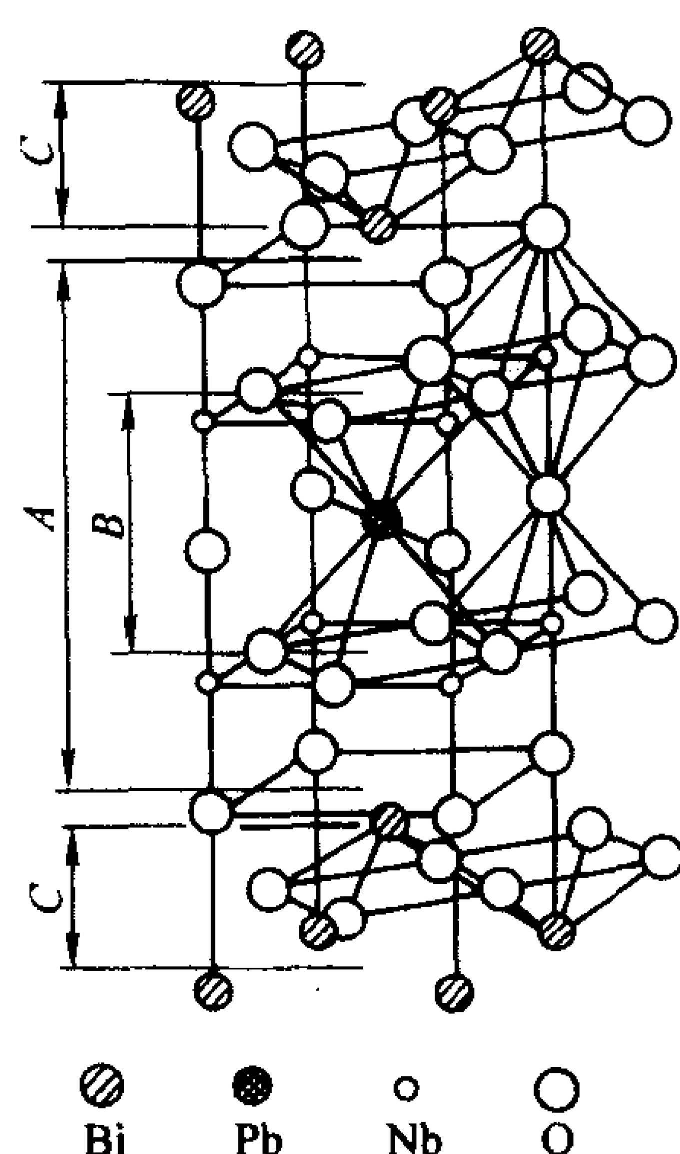


图 3.3-71 含铋氧八面体化合物的层状结

在类钙钛矿结构中由于在 c 轴方向的不连续性使得材料中主要形成 180°畴，从而减小了由于 90°畴的反转所产生的内应力，而铋氧层较小的面间应力，也容易补偿电极附近的空间电荷，并且在形成铁电相的过程中不易挥发，减少了空位缺陷形成的可能性。由于以上原因，铋层状类钙钛矿铁电陶瓷表现出优异的抗铁电疲劳特性，在通常的铁电疲劳实验条件下经过 10^{12} 次极化反转不产生明显的疲劳迹象。因此，含铋层状铁电陶瓷薄膜作为铁电存储器的关键材料成为近年铁电材料研究的热点。目前，研究较多的主要有 $Bi_4Ti_3O_{12}$、$SrBi_2Nb_2O_9$、$SrBi_2Ta_2O_9$ 等材料。

5.2 钨青铜结构铁电陶瓷

钨青铜型铁电体是仅次于钙钛矿型铁电体的第二大类铁电体。与钙钛矿型晶体相似，该类晶体也是由共点氧八面体形成的网络结构。

图 3.3-72 所示的四方晶胞中含有 10 个 BO_6 八面体，相互以顶角连接形成沿晶体四次旋转轴叠置成垛，氧八面体之

表 3.3-14 一些铋层状化合物的性质

m	化合物	介电常数（$\varepsilon/\varepsilon_0$）		居里点	居里－外斯常数		压电系数 d_{33}	熔点	晶格常数/0.1 nm		
		25℃	峰值	/℃	$C/10^5$℃	θ/℃	$/10^{-12}C\cdot N^{-1}$	/℃	a	c	b/a
2	Bi_3TiNbO_9	90	—	—	—	—	—	1 225	5.406	25.10	1.007
	$Bi_3TiTaNb_9$	140	—	—	—	—	—	—	5.396	25.15	1.007
	$CaBi_2Nb_2O_9$	80	—	—	—	—	—	—	5.398	25.15	1.006
	$CaBi_2Ta_2O_9$	140	—	—	—	—	—	—	5.420	24.90	1.006
	$SrBi_2Nb_2O_9$	190	1 100	440	0.55	390	10	1 337	5.500	25.05	1.000
	$SrBi_2Ta_2O_9$	180	550	335	2.0	190	23	—	5.512	25.00	1.000
	$BaBi_2Nb_2O_9$	280	540	200	—	—	—	1 151	5.554	25.60	1.000
	$BaBi_2Ta_2O_9$	400	450	110	—	—	—	—	5.556	25.50	1.000
	$PbBi_2Nb_2O_9$	170	2 100	560	1.3	510	15	1 195	5.487	25.53	1.002
	$PbBi_2Ta_2O_9$	180	340	430	0.37	325	5	—	5.490	25.40	1.000
3	$Bi_4Ti_3O_{12}$	200	1 700	675	0.4	655	20	—	5.411	32.82	1.007
4	$CaBi_4Ti_4O_{15}$	120	—	—	—	—	—	—	5.410	40.75	1.002
	$SrBi_4Ti_4O_{15}$	190	1 600	530	0.68	485	15	—	5.420	40.95	1.000
	$BaBi_4Ti_4O_{15}$	150	1 630	395	2.5	335	12	1 150	5.461	41.85	1.000
	$PbBi_4Ti_4O_{15}$	220	5 500	570	1.4	552	23	1 200	2.437	41.35	1.000
	$Bi_5Ti_3GaO_{15}$	150	—	—	—	—	—	—	5.408	41.05	1.006
	$Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$	200	1 600	655	0.79	610	10	—	5.427	40.65	1.006
	$K_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$	140	1 700	550	0.74	515	10	—	5.440	41.15	1.004
5	$Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$	280	1 400	285	0.47	255	25	1 290	5.461	48.80	1.000
	$Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$	360	850	325	—	—	—	1 163	5.458	50.30	1.000
	$Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$	400	5 900	310	4.2	280	25	1190	5.461	49.70	1.000

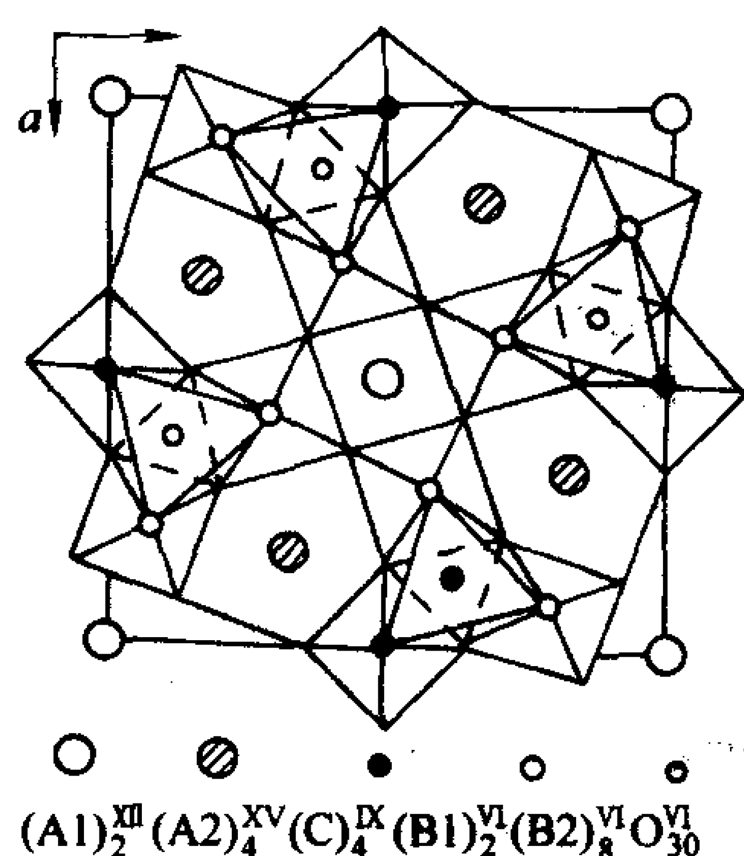


图 3.3-72 钨青铜结构示意图

○ A1；⊘ A2；● B1；○ B2；∘ C

间形成三种不同的空隙：A_1（较小）、A_2（最大）和 C（最小），A_1、A_2 和 C 的配位数分别为 12、15 和 9，而氧八面体中心又因所处的位置对称性不同而有 B_1 及 B_2 两种。每个晶胞中有 2 个 A_1 位置、4 个 A_2 位置、4 个 C 位置、2 个 B_1 位置、8 个 B_2 位置以及 30 个氧离子（在氧八面体的顶角上），所以其结构填充公式为 $(A_1)_2(A_2)_4(C)_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$。$A_1$、$A_2$、C、$B_1$、$B_2$ 位置都可以填充价数不同的阳离子，或可以部分地空着。如 SBN（$Sr_{5-x}Ba_xNb_{10}O_{30}$，$1.25 < x < 3.75$），Nb 位于氧八面体内部，Sr 和 Ba 随机分布在 6 个 A_1、A_2 位置上，因此只有 5/6 的 A 位置被填充。这种结构称为“非填满型钨青铜结构”。

若全部 A_1 和 A_2 位置均被正离子所填充，则称为“填满型钨青铜结构”，$Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ 和 $(K_xNa_{1-x})(Sr_yBa_{1-y})$

$O_4Nb_{10}O_{30}$（$x=0.5-0.75$，$y=0.6-0.9$，简称 KNSBN）即属于这种结构。

若全部的 A_1、A_2 和 C 位置都被正离子所填充，如 $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$，则称为"完全填满型钨青铜结构"。

钨青铜型结构铁电体有些呈正交对称性，如 $Pb_{5-x}Ba_xNb_{10}O_{30}$在 $x>1.9$ 时属四方对称型 4 mm，$x<1.9$ 时属正交对称型 mm^2。

有相当数量的晶体属于钨青铜结构，如偏铌酸铅（$PbNb_2O_6$）、铌酸钡钠、铌酸锶钡、铌酸锂钾、铌酸锶钾、铌酸锶钠、铌酸钡钾、铌酸锶锂钾、铌酸锶锂钠、铌酸钡锶钾、铌酸钡锶锂等。表 3.3-15 列出了部分钨青铜型铌酸盐的晶格常数。

表 3.3-15　钨青铜型铁电体的晶格常数和居里温度

材　料	晶系	晶格常数/0.1 nm			居里温度/℃
		a	b	c	
$PbNb_2O_6$	正交	17.51	17.81	7.73	560
$KBa_2Nb_5O_{15}$	四方	12.55		4.091	373
$KSr_2Nb_5O_{15}$	四方	12.47		3.942	156
$KPb_2Nb_5O_{15}$	正交	17.78	17.96	3.928	374
$NaBa_2Nb_5O_{15}$	正交	17.59	17.61	7.982	569（300）
$NaSr_2Nb_5O_{15}$	正交	17.45	17.49	3.892	270
$RbBa_2Nb_5O_{15}$	四方	12.58		4.024	
$RbSr_2Nb_5O_{15}$	四方	12.51		3.949	139
$K_2BiNb_5O_{15}$	正交	17.75	17.90	7.84	350
$K_2LaNb_5O_{15}$	正交	17.70	17.70	7.82	-120
$Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$	四方	12.43		3.941	60
$Ba_2AgNb_5O_{15}$	正交	17.68	17.78	3.99	430
$Pb_2KNb_5O_{15}$	正交	17.78	18.05	3.917	450
$La_{0.1}Li_{0.1}NaBa_{1.8}Nb_5O_{15}$	正交	17.763	17.815	7.853	440

填满型或完全填满型的钨青铜结构铁电体具有良好的光学稳定性，室温时不会出现光损伤，这在激光应用上特别重要。近年来研制出许多填满型（或完全填满型）钨青铜结构的化合物。在制备这类化合物的晶体时，为了满足电中性并完全填满 6 个 A 位置，往往在晶体中引入异价的阳离子（如 Li^+、Na^+、K^+、Bi^{3+}、La^{3+} 和其他稀土元素等）填充 A 位置，也可用其他离子（如 Zr^{4+}、Ti^{4+}、W^{6+} 等）置换 Nb^{5+}。

钨青铜型铁电体自发极化与钙钛矿型铁电体相似，也是起因于离子的相对位移，即当晶体冷却至居里温度以下时，处于氧八面体中心和 A_1、A_2 位置上的金属离子，相对于附近氧离子平面发生位移，从而导致了晶体自发极化的产生，对于四方钨青铜结构，P_s 沿 c 轴。

5.3　焦绿石结构铁电陶瓷

焦绿石型结构材料的铁电性最早是在 $Cd_2Nb_2O_7$ 中发现的，这种结构是以共用顶角的 NbO_6 氧八面体组成，较大的 Cd^{2+} 处在氧八面体的间隙中，此种结构在［110］面上的投影如图 3.3-73 所示，焦绿石结构化合物在离子取代方面局限性很大，铁电性仅出现在 $Cd_2Nb_2O_7$、$Cd_2Ta_2O_3$、$Pb_2Nb_2O_7$ 等有限的几种化合物中，且居里温度很低。

$Cd_2Nb_2O_7$ 的居里温度很低（-88℃），室温时，$Cd_2Nb_2O_7$ 属立方晶相，$a=0.103\ 72$ nm，每个单胞中含有 8 个分子式。在居里温度以上，介电常数与温度的关系遵从居里-外斯定律。

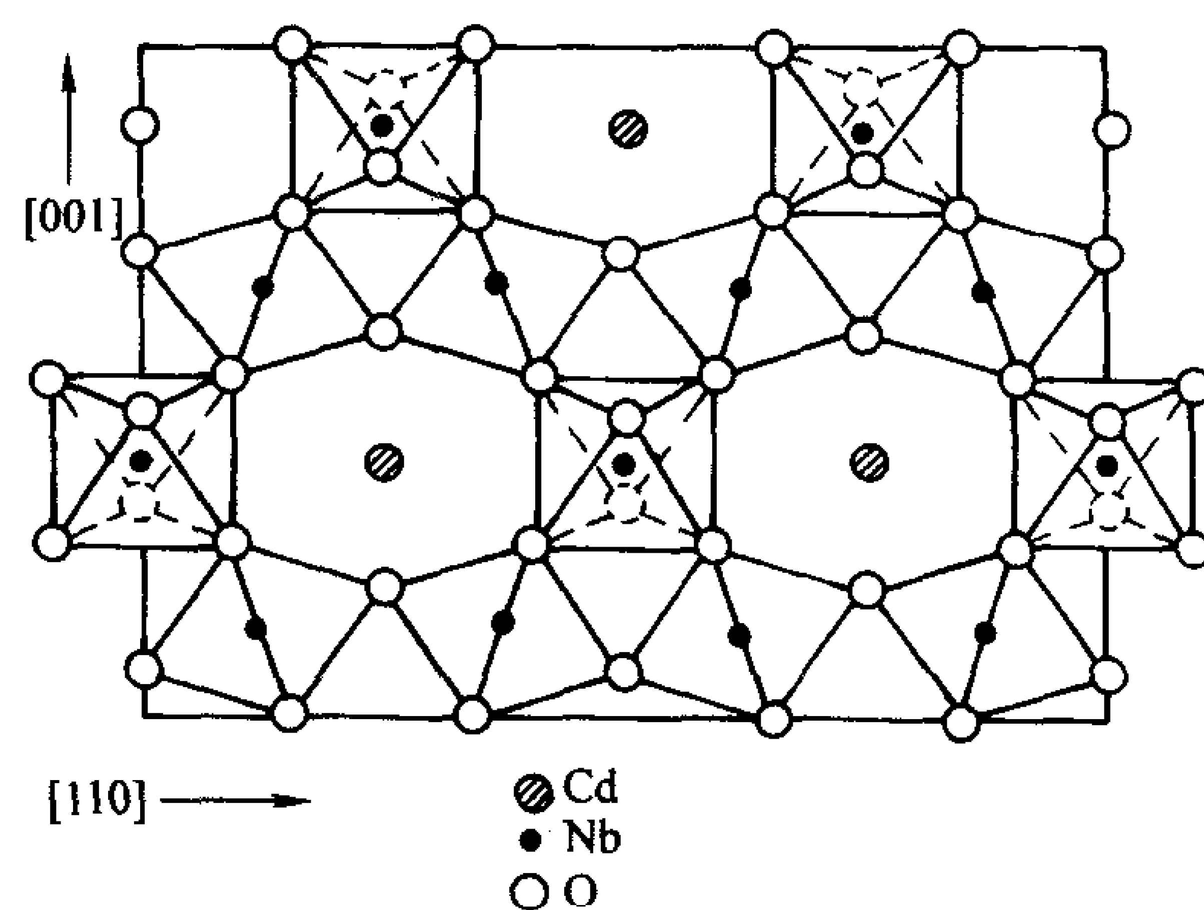


图 3.3-73　$Cd_2Nb_2O_7$ 的结构（焦绿石型结构）在［110］平面的投影图

$Cd_2Nb_2O_7$ 能够和 $Pb_2Nb_2O_7$、$Ca_2Nb_2O_7$ 或 $Cd_2Ta_2O_7$ 等形成固溶体。用 Sr、Zn、Mg 或复合离子（$Na_{1/2}Bi_{1/2}$）分别取代 $Cd_2Nb_2O_7$ 中的 Cd 原子，也得到具有铁电性的化合物。上述化合物或固溶体的居里温度比"纯" $Cd_2Nb_2O_7$ 低。

5.4　钛铁矿结构铁电陶瓷

铌酸锂是典型的钛铁矿结构铁电体，它是现在已知居里温度最高（1 210℃）和自发极化最大（室温时约 70 C/cm²）的铁电体。

在 $LiNbO_3$ 这类晶体中，自发极化与氧八面体的三重轴平行，各氧八面体以共面的形式叠置起来形成堆垛，公共面与氧八面体三重轴垂直，亦即与极轴垂直，如图 3.3-74 所示。

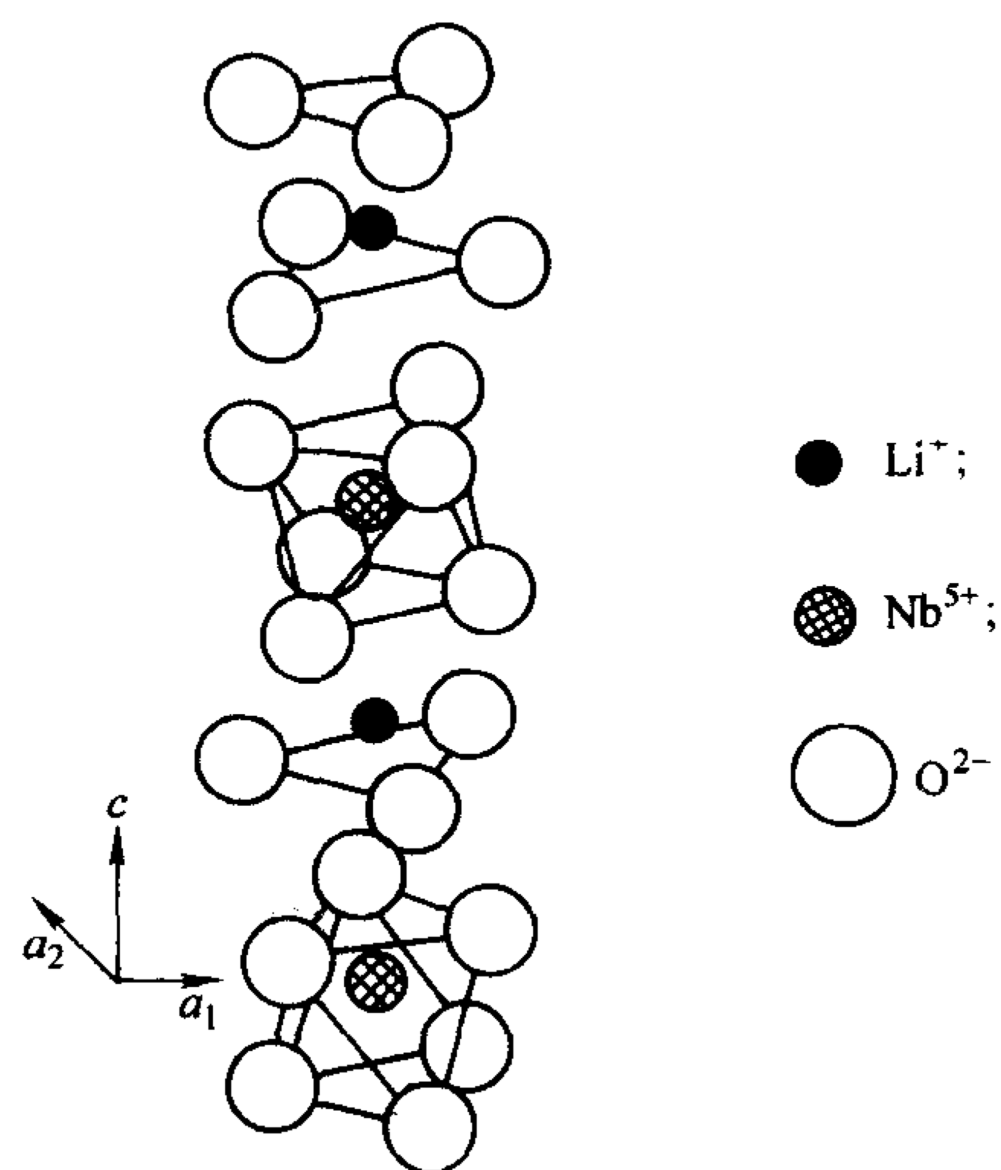


图 3.3-74　$LiNbO_3$ 晶体结构示意图

在顺电相，Li 和 Nb 分别位于氧平面体内和氧八面体重心，无自发极化。在铁电相，Li 和 Nb 都发生了沿 c 轴的位移，前者离开了氧平面体的公共面，后者离开了氧八面体中心。由于 Li 和 Nb 的移动，造成了沿 c 轴的电偶极矩，即出现了自发极化。结构分析表明，室温时 Nb 沿 c 轴偏离氧八面体中心约 0.026 nm，Li 沿 c 轴偏离氧平面 0.044 nm，它们的位移造成了沿 c 轴的自发极化。由于自发极化方向仅沿 $+c$ 或 $-c$ 方向取向，其他方向不产生电矩，故 $LiNbO_3$ 单晶体只出现反平行取向的两种电畴。

$LiTaO_3$ 晶体结构与 $LiNbO_3$ 的相同。$LiTaO_3$ 的自发极化是 Ta 沿 c 轴偏离氧八面体中和 Li 沿 c 轴偏离氧平面造成的。但这种位移比 $LiNbO_3$ 中的要小，所以自发极化较小

（室温时约 50 μC/cm²），居里温度也较低（630℃）。

$BiFeO_3$ 也是 $LiNbO_3$ 型的铁电体，其顺电相和铁电相点群分别为 m3m 和 3m，居里温度为 850℃。

以钛铁矿结构的 $CoTiO_3$ 和 $MgTiO_3$ 取代可使 $LiNbO_3$ 的居里温度提高，而用钙钛矿结构的 $CaZrO_3$ 和 $CaTiO_3$ 取代使居里温度降低。

6 反铁电陶瓷

6.1 反铁电体的物理特性

1951 年 C.Kittle 经过分析晶体离子自发电偶极矩排列的可能方式提出了反铁电体的概念。反铁电体的晶格结构与同型的铁电体相近，但相邻晶格中的铁电活性离子沿反平行方向产生自发极化，形成两组反向极化的子晶格，如图 3.3-75 所示，因此宏观上不呈现自发极化。

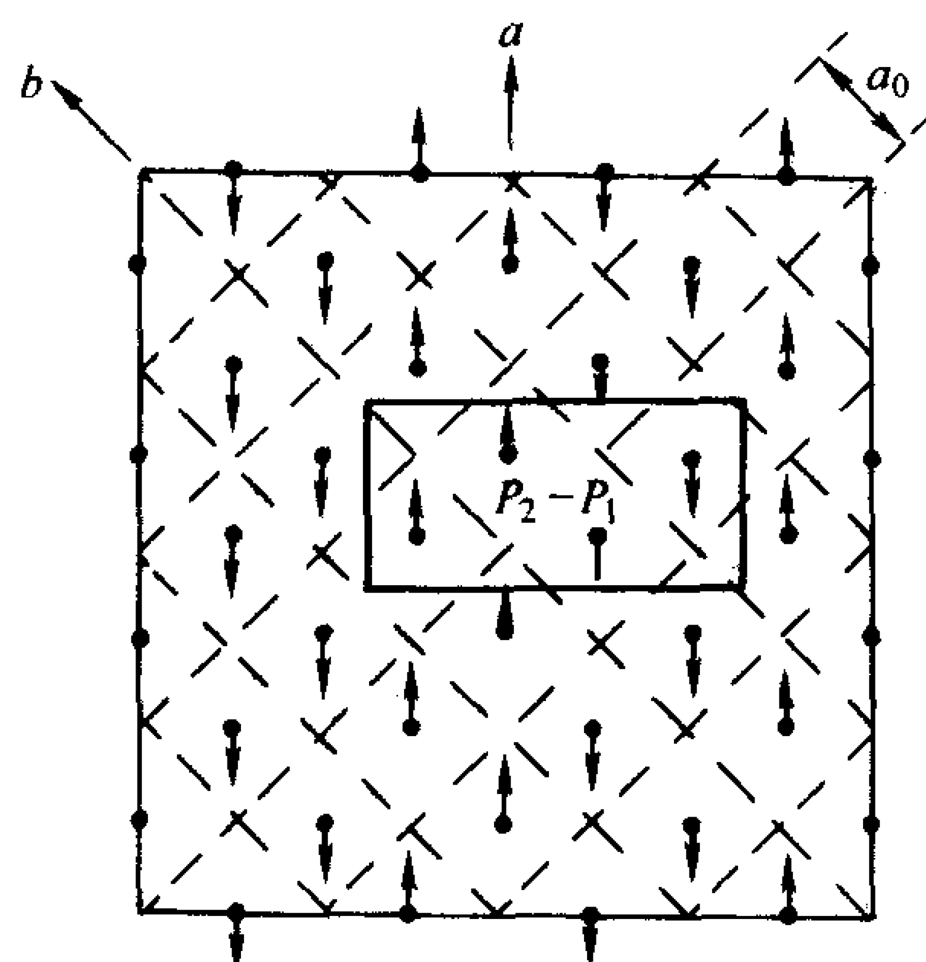


图 3.3-75 反铁电体的电极化

反铁电体与铁电体一样，当温度升高时要发生结构相变，由反铁电体相转变为顺电相，晶格内的反向自发极化消失，该转变温度也称为居里温度 T_c 或 Neel 温度。反铁电体的介电性质在居里点处也出现反常，介电常数在居里温度以上服从居里－外斯定律。

在外电场作用下，当电场较低时，由于子晶格中的反向极化，宏观上不呈现自发极化，因此极化强度与电场强度呈线性关系，但当电场强度超过某一临界值时，电场可诱导反铁电体转变为铁电体，进一步增加电场强度，极化强度与电场强度呈非线性关系，因此，呈现如图 3.3-76 所示的双电滞回线。这种场致相变具有较大的应变（约为 10^{-3} 数量级，比逆压电效应产生的应变大一个数量级）。

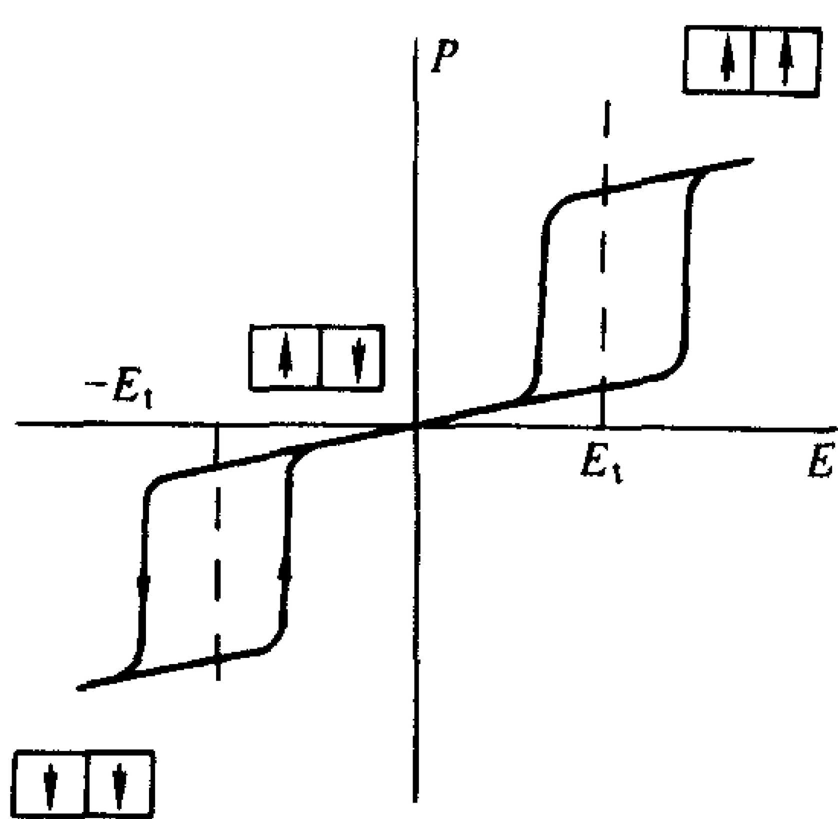


图 3.3-76 反铁电－铁电相变与双电滞回线

电场诱导反铁电－铁电相变有两种基本类型。第一种类型为双电滞回线型，如图 3.3-76 所示，当外加电场强度大于正向转换电场强度时，反铁电相转变为铁电相，极化强度瞬时提高，实现电能储存，当电场撤除后，铁电相恢复为反铁电相，极化强度降低为零释放出储存的电极化能。第二种类型为单电滞回线型，即当外加电场强度大于正向转换电场强度时，反铁电相转变为亚稳的铁电相，外电场撤除后，转变成的铁电相仍然保留下来，但这种铁电相处于亚稳状态，通过施加外力或加热等可以使亚稳铁电相恢复成反铁电相，释放出储存的电极化能，实现爆电换能。

与传统的压电换能材料相比，由于反铁电材料利用的是结构相变机制，可以一次性释放出储存的全部电能，其转换效率远远大于压电换能器。几种典型钙钛矿结构反铁电体见表 3.3-16。

表 3.3-16 几种典型钙钛矿结构反铁电体

化合物	相变温度/℃
$PbZrO_3$	230
$NaNbO_3$	约 480，354，－200
$PbHfO_3$	215，160
$BiFeO_3$	约 850，约 400，约 200
$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$	约 38
$Pb(Ni_{1/2}W_{1/2})O_3$	17，－160
$Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$	约 30，－20，－206

6.2 $PbZrO_3$ 反铁电陶瓷的性能及应用

$PbZrO_3$ 是属于氧八面体钙钛矿结构的晶体。$PbZrO_3$ 在居里温度（230℃）以上属立方晶系；在居里温度以下，每个晶格内的 Pb^{2+} 发生位移，因而有自发极化，但相邻的子晶格极化方向是反平行的，并且是沿着原来立方底面对角线的方向。由于自发极化的产生，晶格发生突变，重复单元的选取也变化了，即对称性变为正交晶系对称性。

$PbZrO_3$ 在居里温度以上，介电常数对温度的变化遵从居里－外斯定律。$PbZrO_3$ 的顺电－反铁电相变属于一级相变，相变过程有热滞。

目前实际应用的反铁电材料主要是改性的 $PbZrO_3$ 陶瓷。对 $PbZrO_3$ 进行改性掺杂，会使它的反铁电－铁电相变点降低，甚至可以降到室温以下；或者加一极化电场，使它变成亚稳的铁电相。例如用 Ba^{2+} 代替 5%（摩尔分数）的 Pb^{2+}，或用 Ti^{4+} 代替 1%（摩尔分数）的 Zr^{4+}，都可使 $PbZrO_3$ 变成铁电相。作为换能器材料，多使用 Pb（Zr，Ti，Sn）O_3 三元系固溶体陶瓷。

对于纯 $PbZrO_3$ 晶体，存在两个反铁电相的结构，即四方反铁电相（A_T）和正交反铁电相（A_O），纯的 $PbZrO_3$ 在室温时是正交反铁电相（直至居里温度），一定量的 Ti^{4+} 取代 Zr^{4+} 就变成了四方晶系反铁电相。实验发现，以一定量的 Nb^{5+} 取代 Zr^{4+} 也会出现相同的结果。另外，在 Pb（Zr，Ti）O_3 中以 Sn^{4+} 取代（Zr，Ti）$^{4+}$，或用 La^{3+} 取代 Pb^{2+}，也可使四方铁电相区扩大，而正交反铁电相区缩小。这些效应在图 3.3-77 和图 3.3-78 两个三元系相图中表示出来。

实际固溶体材料中还存在着菱方（低温）铁电相 $F_{R(LT)}$ 和菱方（高温）铁电相 $F_{R(HT)}$ 以及顺电立方相 P（居里点以上）。在相变过程中，这些相单胞体积按 $A_O < A_T < P < F_{R(LT)} < F_{R(HT)}$ 的顺序增加。因此，从 A_O 转变到 $F_{R(HT)}$ 时，比体积改变量最大（高达 0.9%），但这个相变仅靠电场诱导是不可能发生的。一般说，只有四方反铁电相 A_T 在电场作用下才会变成铁电相 $F_{R(LT)}$，其比体积之差在 0.5%～0.1% 范围内。

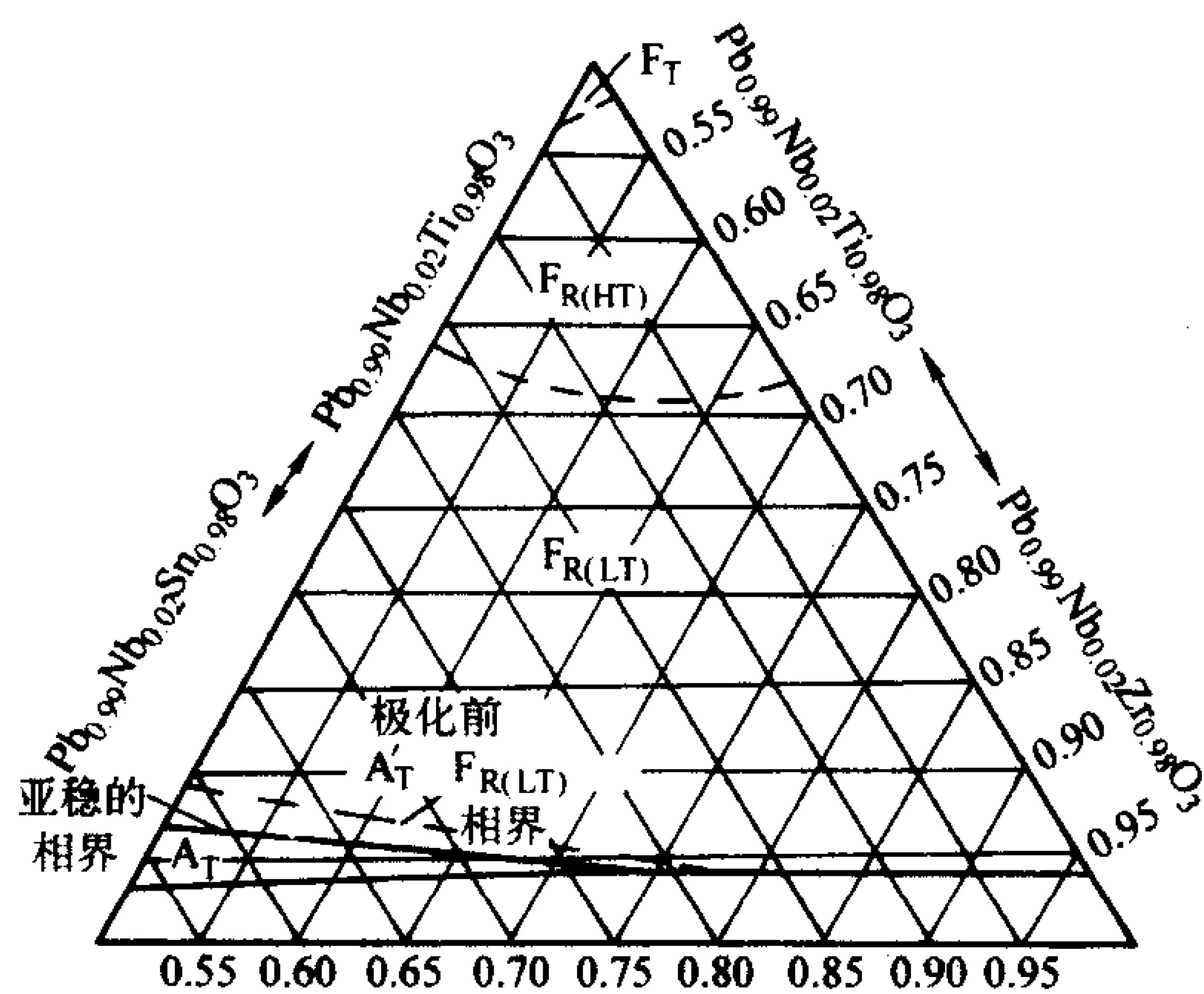


图 3.3-77　$Pb_{0.99}Nb_{0.02}$（Zr，Sn，Ti）$_{0.98}O_3$ 三元系（25℃）相图材料在25℃由于极化可呈亚稳态

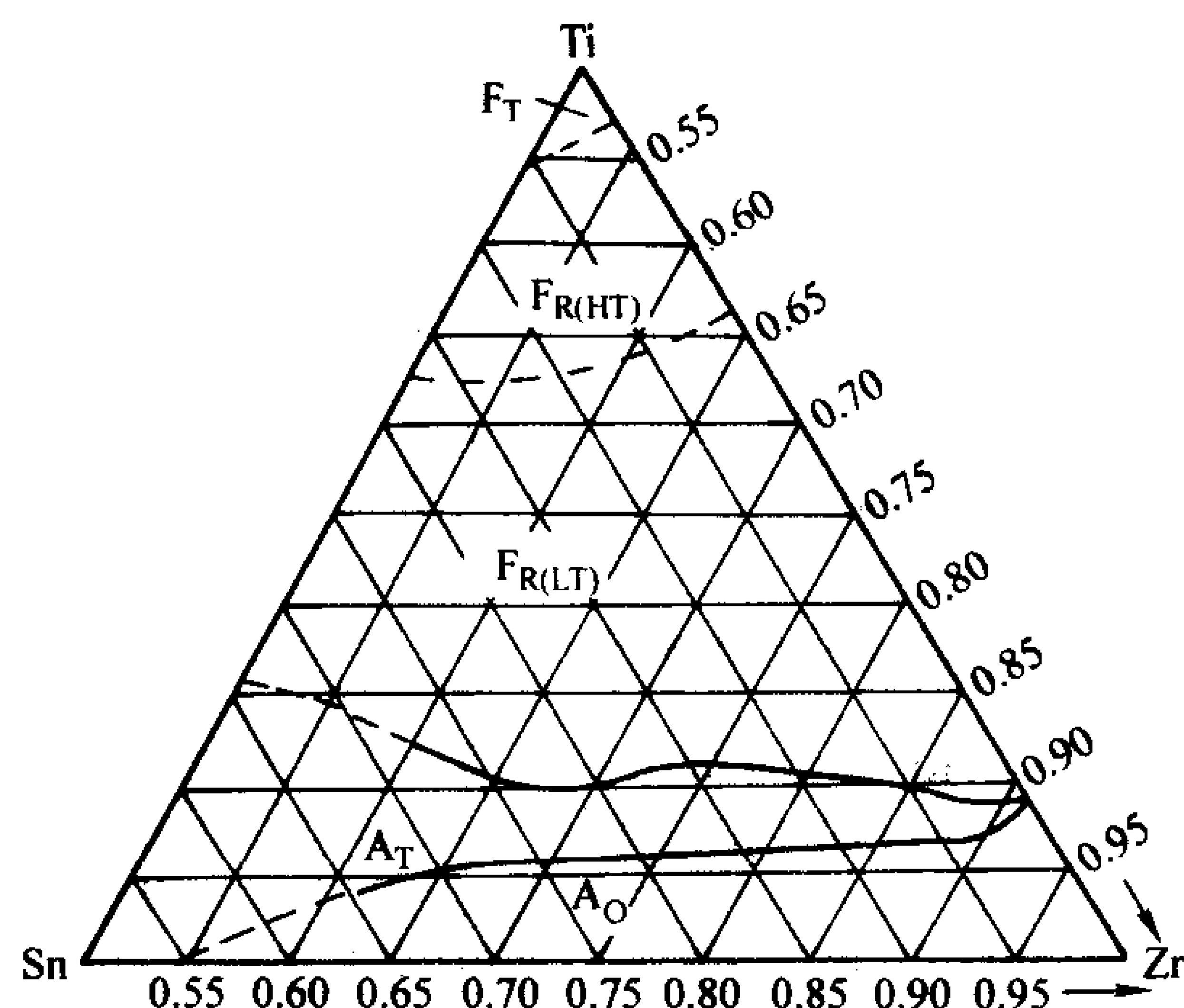


图 3.3-78　$Pb_{0.97}La_{0.02}$（Zr，Sn，Ti）$_{0.98}O_3$ 三元系（25℃）相图试样未经极化

因此，只有在相图上接近 $F_{R(LT)}-A_T$ 相界且是 A_T 相的组成，才可以用作反铁电换能器，即应采用相图上接近 $F_{R(LT)}-A_T$ 相界并且是 A_T 相的组成。这种组成的材料能够在较低的电场（约7～20 kV/cm）作用下发生反铁电－铁电相变，同时产生约0.4%的体积形变。

反铁电陶瓷目前的应用主要有两个方面：一是利用反铁电－铁电相变时的 $P-E$ 的非线性关系（双电滞回线），作储能电容器和电压调节元件；二是利用反铁电－铁电相变的体积应变，作换能器。

在作为储能电容器方面，由于在高场下发生反铁电－铁电相变，其 $F-E$ 表现出非线性关系，呈双电滞回线的形状。因此反铁电储能器的储能密度比线性介质储能器的高得多，如以锆酸铅陶瓷制作的反铁电换能器的储能密度可达 2.1 J/cm^3，而线性介质制作的储能器一般贮能密度为 0.7 J/cm^{3}左右。

在换能应用方面，利用电场强迫反铁电－铁电相变，释放出机械能；或施加压应力强迫铁电体转变为反铁电体，释放出电能。这种方法产生的机电能量转换密度可超过 1 J/cm^3，而传统的压电体制作的换能器，由于介质损耗和机械损耗的原因，只能在低负荷循环下工作，其可转换的能量密度约 0.05 J/cm^3。场致相变换能器实际上是使铁电陶瓷内部大量的电畴发生再取向，因而有更大的能量密度。

编写：岳振星（清华大学）

第4章 压电陶瓷

1 压电体及压电效应

1.1 压电材料的发展

压电效应是指当压电材料受到外部影响而产生变形时有产生电势的能力，而对它施加电压时又有改变压电材料尺寸的能力。它分为正压电效应和逆压电效应。1880年，J.Curie和P.Curie在α-石英晶体上最先发现了压电效应。当对石英晶体在一定方向上施加机械应力时，在其两端表面上会出现数量相等、符号相反的束缚电荷；作用力反向时，表面荷电性质亦反号，而且在一定范围内电荷密度与作用力成正比。

1916年Langevin用石英晶体成功制成了水下发射和接受的换能器，用于探测海底和沉船。1917年美国Bell实验室对石英晶体、罗息盐等许多水溶性压电晶体做了大量的研究。1918年Cady研究了罗息盐在谐振频率附近的压电性能。1921年研制成功了石英谐振器和滤波器，推动了压电晶体在通讯领域的应用。1935年先后发现水溶性的磷酸二氢钾（KDP）铁电晶体和反铁电晶体磷酸二氢铵（ADP）。1938年提出利用具有热释电效应的压电晶体研制红外探测器的设想。压电材料及其应用取得划时代的进展应归功于$BaTiO_3$陶瓷的发现。1947年，美国Roberts在$BaTiO_3$陶瓷上，施加高压进行极化处理，获得了压电陶瓷的压电性，并且取消偏压后，这种效应仍继续存在。随后，日本的研究人员利用$BaTiO_3$压电陶瓷成功制作出了超声换能器、高频换能器、压力传感器、滤波器、谐振器等各种压电器件，从而使该材料获得了显著的进展。1954年，美国Jaffe等发现了比$BaTiO_3$压电性更优越的锆钛酸铅（PZT）压电陶瓷，促使压电器件的应用研究又大大地向前推进了一大步。$BaTiO_3$时代难于实用化的一些用途，特别是压电陶瓷滤波器和谐振器，随着PZT的问世，迅速地实用化，应用声表面波（SAW）的滤波器、延迟线和振荡器等SAW器件，在20世纪70年代后期也取得了实用化。近年来，压电陶瓷发展较快，在不少场合已经取代了压电单晶。压电材料的发展大事计见表3.4-1。

表3.4-1 压电材料的发展大事计

时间	大事记
1880年	居里兄弟发现“铁电晶体”（罗息盐），并且发现晶体表面产生电荷与所加应力成比例；1年后，发现该现象的逆过程
1880~1920	首次对压电晶体进行定量测试（1894年）；引入“居里点”术语（1921年）；首次将压电晶体用于水下超声检测器（1917年）
1920~1940	首次利用传播的波进行材料检测。压电材料的大部分商业应用开始提出，但由于材料的有限，抑制了商业化进程。Busch和Scherrer发现第二种压电晶体（磷酸二氢钾KDP）（1935年）
1940~1950	发现高介电常数的多晶$BaTiO_3$压电陶瓷材料（1941年）；发现铁电是由于高的介电引起（1945年）；有关“极化”陶瓷专利开始出现（1946年）；建立压电常数的概念，并进行测试（1948年）；$BaTiO_3$压电陶瓷的第一个商业化应用：作为扬声器（1947年）

续表3.4-1

时间	大事记
1950~1970	贾菲等合成出压电性强的稳定的Pb（Zr，Ti）O_3压电陶瓷材料（1954年）；商业化应用得到广泛开展：用于换能器、加速度计、缺陷检测、点火系统、滤波器等
1970~现在	压电陶瓷多元体系、压电聚合物的发现；压电陶瓷理论及应用得到蓬勃发展

1.2 正逆压电效应

晶体结构的对称性与其物理性能有密切联系。压电效应与晶体的对称性有关。压电效应的本质是对晶体施加应力时，改变了晶体内的电极化，这种电极化只能在不具有对称中心的晶体内才可能发生。具有对称中心的晶体都不具有压电效应，因为这类晶体受到应力作用后，内部发生均匀变形，仍然保持质点间的对称排列规律，并无不对称的相对位移，因而正、负电荷重心重合，不产生电极化，没有压电效应。如果晶体不具有对称中心，质点排列并不对称，在应力作用下，它们就受到不对称的内应力，产生不对称的相对位移，结果形成新的电矩，呈现出压电效应。

在32种宏观对称类型中，不具有对称中心的有21种，其中有一种（点群43）压电常数为零，其余20种都具有压电效应。

当对压电元件施加外力产生变形时，就会引起材料内部正负电荷中心发生相对移动而产生电的极化，从而导致元件两个表面上出现符号相反的束缚电荷，而且电荷密度与外力成比例，这种现象称为正压电效应，其作用原理如图3.4-1所示。

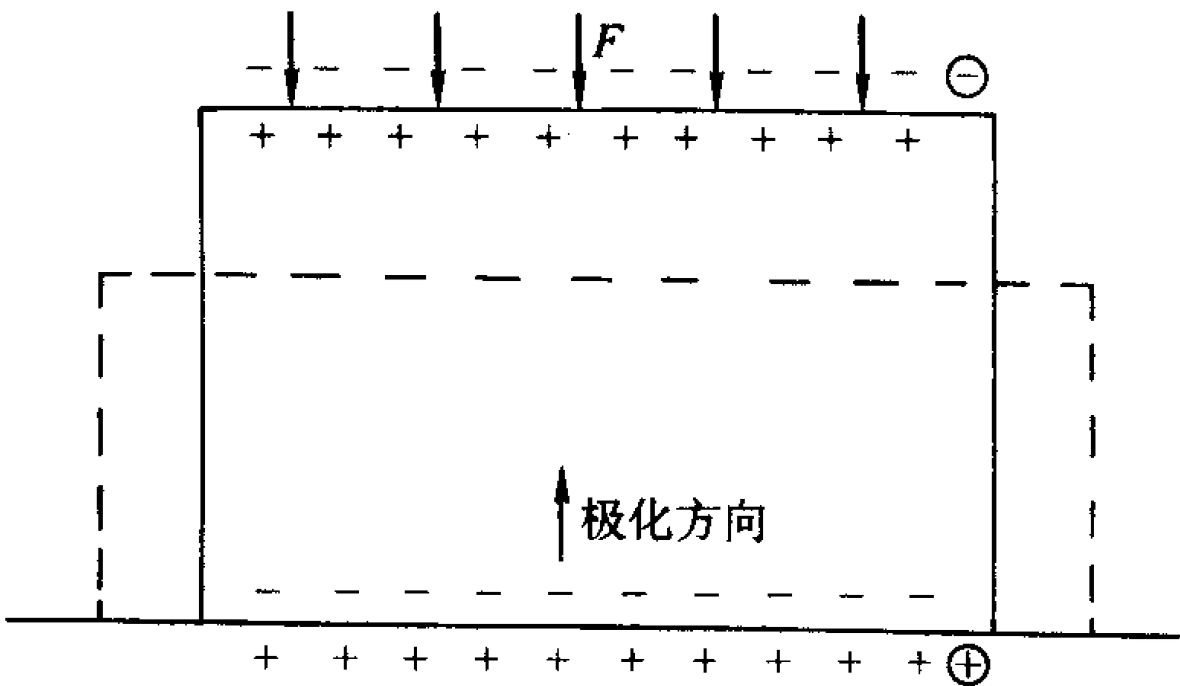


图3.4-1 正压电效应示意图

此外，如果在压电元件两表面通以电压，通过电场的作用，造成压电元件内部正负电荷中心产生相对位移，导致压电元件的变形，称为逆压电效应，其作用原理如图3.4-2所示。

压电体压电效应中的应力 T 和应变 S 导出的力学量与电场 E 和电位移 D 导出的电学量之间的相互转换关系称为机电耦合。根据这几个变量的情况，可以有四类压电方程（表3.4-2）。

如对于第一类压电方程，晶体是电介质，也是弹性体，在电场强度 E 和应力 T 的分别作用下，产生介电电位移和弹性应变：

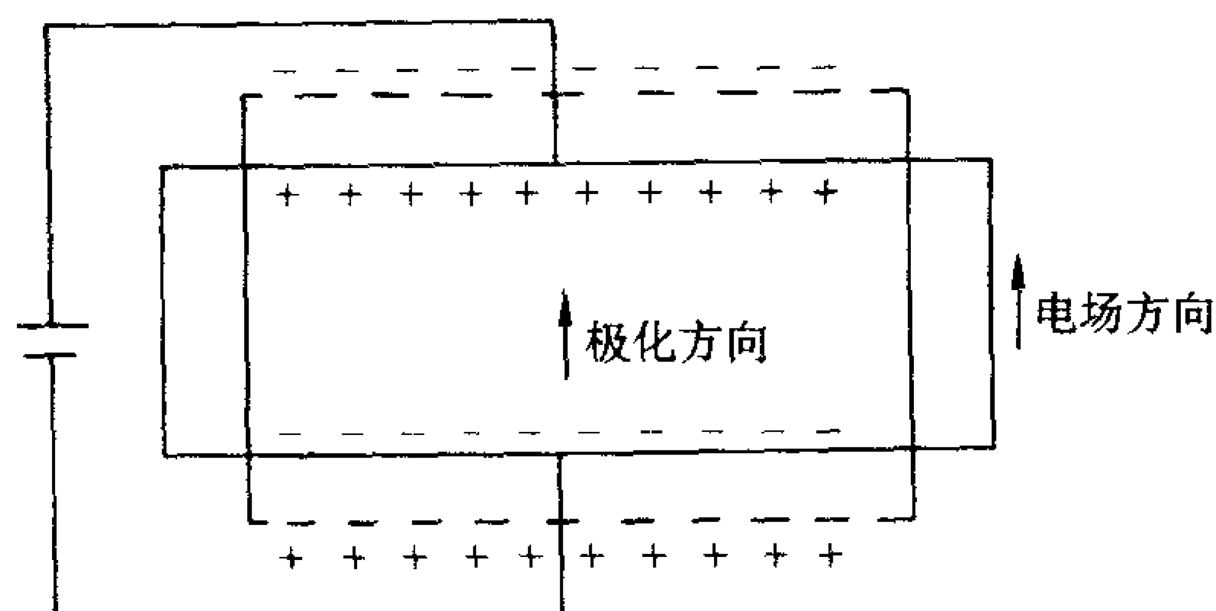


图 3.4-2 逆压电效应示意图

表 3.4-2 各类压电方程

压电方程	自变量	因变量	系数		
			介电常数	弹性系数	压电系数
第一类	E，T	D，S	ε^T	S^E	d
第二类	E，S	D，T	ε^S	C^E	e
第三类	D，T	E，S	β^T	S^D	g
第四类	D，S	E，T	β^S	C^D	h

$$D_{介} = \varepsilon^T E \qquad (3.4\text{-}1)$$

$$S_{弹} = S^E T \qquad (3.4\text{-}2)$$

ε^T 为应力 $T=0$ 或常数时的介电常数张量。S^E 为场强 $E=0$ 或常数时的弹性柔顺系数张量。

若晶体也是压电体，在 T 和 E 的作用下将通过正、逆压电效应产生压电电位移和压电应变：

$$D_{压} = dT \qquad (3.4\text{-}3)$$

$$S_{压} = d^t E \qquad (3.4\text{-}4)$$

则晶体的总电位移和总应变为：

$$D = \varepsilon^T E + dT \qquad (3.4\text{-}5)$$

$$S = S^E T + d^t E \qquad (3.4\text{-}6)$$

其余四类压电方程可以以此类推，不同的压电方程其应用条件也不一样。

1.3 压电参数

压电陶瓷除了具有一般电介质材料所具有的介电性能和弹性性能以外，还具有压电性能。压电陶瓷材料经过极化以后，具有各向异性，每一项性能参数在不同方向上所表现出来的数值不同。压电晶体其独立的弹性、压电和介电常数的数目与晶体的对称性有关。如三斜晶系压电晶体的对称性最低，它具有 21 个独立的弹性常数、18 个独立的压电常数和 6 个独立的介电常数。随着压电晶体对称性的提高，其独立的弹性、压电和介电常数的数目减少。

1）介电常数　介电常数反映材料的介电性质或极化性质，通常用 ε 来表示。不同用途的压电元件对压电材料的介电常数要求不同。如用于压电扬声器等音频器件的压电陶瓷要求材料的介电常数要大，而高频压电元件则要求材料的介电常数小。

介电常数 ε 与元件的电容 C、电极面积 A 和电极间的距离 t 之间的关系为：

$$\varepsilon = Ct/A \qquad (3.4\text{-}7)$$

式中，C 为电容，F；A 为电极面积，m^2；t 为电极距离，m。

有时使用相对介电常数 ε_r，它与介电常数 ε 之间的关系为：

$$\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0 \qquad (3.4\text{-}8)$$

式中，$\varepsilon_0 = 8.85\times10^{-12}$ F/m，为真空介电常数。

压电陶瓷材料在经过极化处理前是各向同性的多晶体，各个方向的介电常数是相同的，只有一个介电常数。经过极化处理后，由于沿极化方向产生剩余极化成为各向异性的多晶体。此时沿极化方向的介电性质与其他两个方向的介电性质不同，如果陶瓷的极化方向为 3，则有：$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} \neq \varepsilon_{33}$。

此外，如果压电陶瓷样品所处的机械条件不同，则其所测得的介电常数也会不同。在机械自由的条件下测得的介电常数为自由介电常数。在机械夹持条件下测得的介电常数为夹持介电常数。

2）介质损耗　介质损耗是包括压电陶瓷在内的任何电介质材料的重要品质因素之一。在交变电场下，电介质所积累的电荷有两种分量，一种是有功部分，由电导过程所引起；另一种为无功部分，是由介质弛豫过程引起，介质损耗由二者的比值决定。通常用 $\tan\delta$ 来表示电介质的介质损耗，称为介质损耗角正切值或损耗因子。

$$\tan\delta = 1/\omega CR \qquad (3.4\text{-}9)$$

处于静电场中的介质损耗来源于介质中的电导过程。处于交变电场中的介质损耗，来源于电导过程和极化弛豫过程。对于铁电压电陶瓷来说，常温下电导损耗较小，主要由极化弛豫引起介质损耗，此外还与畴壁的运动有关系。

3）弹性常数　压电陶瓷材料是一种弹性体，它服从胡克定律，在弹性限度范围内，应力与应变成正比。设应力为 T（N），作用于截面积为 A（m^2）的压电陶瓷片上，其产生的应变为 S，则应力与应变间的关系为：

$$S = sT \qquad (3.4\text{-}10)$$

式中，s 为弹性柔顺常数，m^2/N。

由于一般压电陶瓷材料均是三维的，即当施加应力于长度方向时，不仅长度方向产生应变，其宽度与厚度方向也会产生应变。一般来说，经过极化后的压电陶瓷，其独立的弹性柔顺常数有 5 个，即：s_{11}、s_{12}、s_{13}、s_{33}、s_{44}。

由于压电陶瓷存在压电效应，因此压电陶瓷样品在不同电学条件下具有不同的弹性柔顺常数。当外电路的电阻很小相当于短路或电场强度 $E=0$ 时，测得的 s 称为短路弹性柔顺常数，记作 s^E。当外电路的电阻很大，相当于开路或电位移 $D=0$ 的条件下时，测得的 s 称为开路弹性柔顺常数，记作 s^D。由于压电陶瓷的各向异性，因此共有 10 个弹性柔顺常数：s_{11}^E、s_{12}^E、s_{13}^E、s_{33}^E、s_{44}^E；s_{11}^D、s_{12}^D、s_{13}^D、s_{33}^D、s_{44}^D。

4）压电常数　压电材料的主要特点是它的弹性性质和介电性质之间存在着耦合关系，压电常数就是反映这种耦合关系的参数。它是联系二阶对称张量（应变 S 和应力 T）和矢量（电位移 D 和电场强度 E）的三阶张量。其矩阵形式定义为：

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_j}\right)_{E,T_n} \quad (j,\ n=1,\ 2,\ \cdots,\ 6;\ i=1,\ 2,\ 3) \qquad (3.4\text{-}11)$$

即在电场强度 E 和应力分量 T_n（$n\neq j$）为一固定常数时，电位移分量 D_i 与应力分量 T_j 的变化之比。

或者

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial S_j}{\partial E_i}\right)_{T,E_m} \quad (i,\ m=1,\ 2,\ \cdots,\ 6) \qquad (3.4\text{-}12)$$

即在应力 T 和电场强度分量 E_m（$m\neq i$）为常量时，应变分量 S_j 和电场强度分量 E_i 的变化之比。

实际上，压电常数不仅与应力 T 和应变 S 有关，而且与电场强度 E 和电位移 D 有关。因此，总共有四种压电常数形式，除 d_{ij} 外，还有压电电压常数 g_{ij}、压电应力常数 e_{ij} 和压电劲度常数 h_{ij}。其中第一个足标 i 表示电学量（电场强度或电位移）的方向。第二个足标 j 表示力学量（应力或应变）的方向。

5）机电耦合系数　机电耦合系数 k 是综合反映压电材料性能的参数。它表示压电材料的机械能与电能的耦合效

应，定义为：

$$k^2 = \frac{\text{由机械能转换的电能}}{\text{输入的总机械能}} \quad (3.4\text{-}13)$$

或

$$k^2 = \frac{\text{由电能转换的机械能}}{\text{输入的总电能}} \quad (3.4\text{-}14)$$

由于压电元件的机械能与它的形状和振动方式有关，因此不同形状和不同振动方式所对应的机电耦合系数也不相同。

6）机械品质因数 Q_m　机械品质因数是描述压电陶瓷在机械振动时，内部能量消耗程度的一个参数，这种能量消耗的原因主要在于内耗。机械品质因数越大，能量的损耗越小。压电振子在谐振时在一周期内储存的机械能与损耗的机械能之比称为机械品质因数，用 Q_m 表示。

$$Q_m = \frac{\text{谐振时振子储存的机械能}}{\text{谐振时振子每周所损耗的机械能}} \times 2\pi \quad (3.4\text{-}15)$$

因此，当压电陶瓷片上输入电信号时，如果信号频率与陶瓷片的机械谐振频率一致，则通过逆压电效应将使陶瓷片产生机械谐振。但是同时由于正压电效应，压电陶瓷又会输出电信号。机械品质因素可用式（3.4-16）来计算：

$$Q_m = \frac{1}{C_1 \omega_s R_1} \quad (3.4\text{-}16)$$

式中，C_1 为振子谐振时的等效电容，F；ω_s 为串联谐振频率；Hz，R_1 为等效电阻，Ω。

7）压电谐振频率与频率常数　若压电振子是具有固有振动频率 f_r 的弹性体，当施加于压电振子上的激励信号频率等于 f_r 时，压电振子由于逆压电效应产生机械谐振，这种机械谐振又借助于正压电效应而输出电信号。

压电振子谐振时，输出电流达最大值，此时的频率为最小阻抗频率 f_m。当信号频率继续增大到 f_n，输出电流达最小值，f_n 叫最大阻抗频率。

根据谐振理论。压电振子在最小阻抗频率 f_m 附近，存在一个使信号电压与电流同位相的频率，这个频率就是压电振子的谐振频率 f_r，同样在 f_n 附近存在另一个使信号电压与电流同位相的频率，这个频率叫压电振子的反谐振频率 f_a。

压电元件的谐振频率与沿振动方向长度的乘积为一常数，称为频率常数 N（kHz·m）。例如陶瓷薄长片沿长度方向伸缩振动的频率常数 N_1 为：

$$N_1 = f_r l = \frac{1}{2} \times \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \quad (3.4\text{-}17)$$

式中，Y 为杨氏模量；ρ 为材料的密度。因此，频率常数只与材料的性质有关。

2　钛酸铅压电陶瓷

钛酸铅（$PbTiO_3$）是一种浅黄棕色固体，具有铁电性、压电性、热释电性、介电性等特殊性质。钛酸铅是一种钙钛矿结构的铁电体，其居里点为 490℃，顺电相和铁电相点群分别为 m3m 和 4 mm，室温时晶格常数为：$a = 0.390\ 2$ nm；$c = 0.415\ 6$ nm。

钛酸铅晶体结构的特点是由 O^{2-} 和 Pb^{2+} 共同近似按立方密堆积排列，Pb^{2+} 位于 O^{2-} 八面体空隙中；Ti^{4+} 的配位数是 6，形成的 TiO_6 八面体以顶角相连，Pb^{2+} 又处于八面体 TiO_6 空隙中，Pb^{2+} 的配位数是 12，如图 3.4-3 所示。理想的钙钛矿型结构为立方晶系，但钛酸铅晶体常温下畸变为四方晶系结构，当温度高于居里温度时，钛酸铅晶体为立方晶系。相变前后 $PbTiO_3$ 的晶胞参数与温度的关系如图 3.4-4 所示。

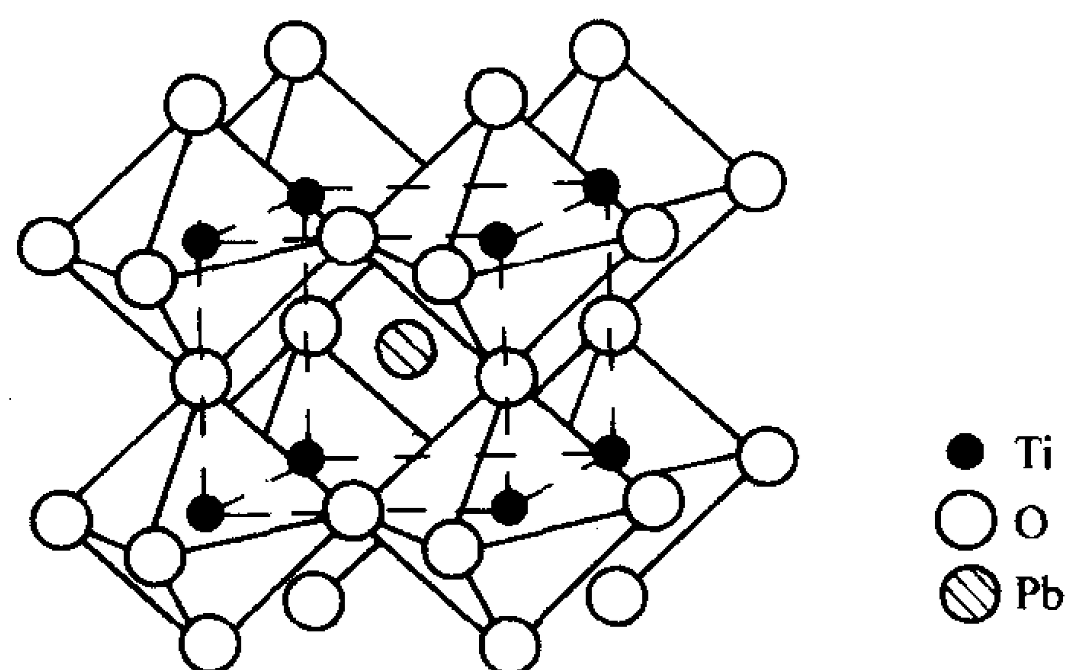


图 3.4-3　钛酸铅晶体结构示意图

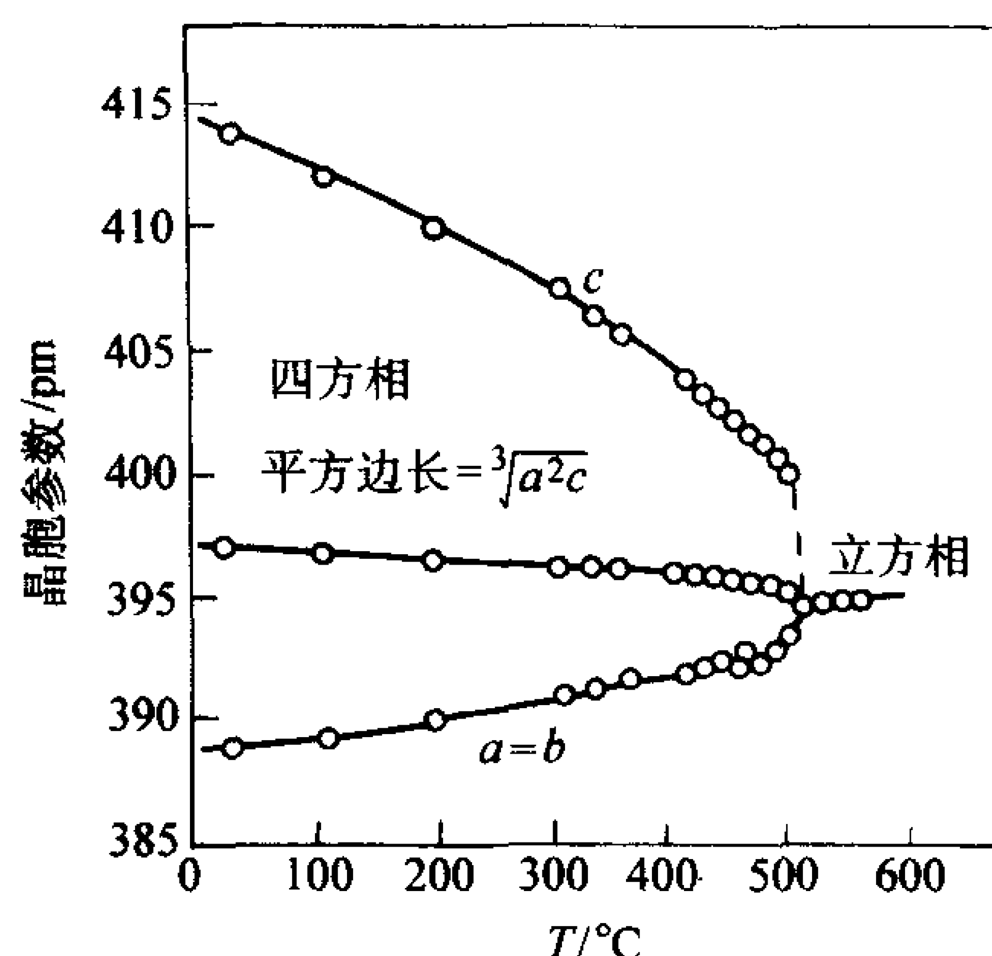


图 3.4-4　相变前后 $PbTiO_3$ 的晶胞参数与温度的关系

钛酸铅材料最早于 1936 年人工合成，但由于它在居里点 495℃以下的结晶各向异性大，烧结后的晶粒容易在晶界处分离，得不到致密的、机械强度高的陶瓷；同时由于矫顽场大、极化困难，所以长期以来没有获得实用。纯钛酸铅的压电性能较低，而且纯钛酸铅陶瓷很难烧制，当冷却通过居里点时，就会碎裂为粉末。一般通过适当地掺杂，用普通工艺即可制得高致密度的钛酸铅陶瓷。

钛酸铅与钛酸钡一样均属钙钛矿型的铁电体，但介电常数比钛酸钡小一个数量级，其居里温度高，频率温度系数和时间稳定性好。在极化时，其位于 TiO_6 八面体的 Ti^{4+} 可能会产生两种可能的偏离中心的位置，比原来 Ti^{4+} 的位置高或者低，如图 3.4-5 所示，从而产生极化，导致压电现象。

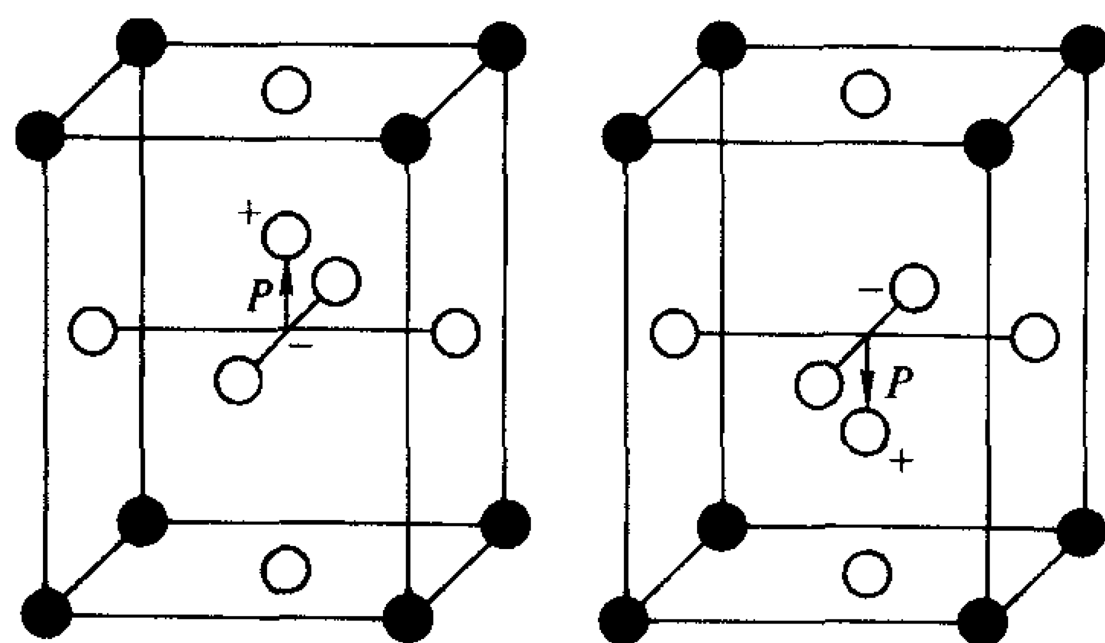


图 3.4-5　极化后 $PbTiO_3$ 晶体中 Ti^{4+} 的可能位置

纯的 $PbTiO_3$ 难以加工，特别是难以烧结成致密度较高的瓷体，其在高温烧结时容易出现 PbO 的挥发之外，已烧好的瓷体在冷却过程中经过相变点附近时，往往会出现所谓的“粉化”现象，且瓷体难以极化，压电性也较弱。这主要是由于陶瓷晶粒之间界面自由能过高，晶粒之间缺乏足够的黏结能力，当瓷体由顺电相转变为铁电相时，由于电畴及晶粒的取向不同。c/a 轴比和体效应膨胀的作用，使晶粒或位界破裂。通过添加一些 Li_2O、NiO、MnO_2、Fe_2O_3 等附加成分，可以促进 $PbTiO_3$ 瓷的烧结，形成合适的粒间相，使 $PbTiO_3$

晶粒之间具有致密的结构，提高机械强度。近年来，许多国内外学者还通过添加如 La_2O_3、Bi_2O_3、MnO_2 等添加物，对 $PbTiO_3$ 进行改性。改性后的 $PbTiO_3$ 陶瓷具有压电性能各向异性小、晶粒尺寸小、气孔率小、机械强度高、Q_m 值大以及温度稳定性好等特点，适宜批量生产。

研究人员发现添加 Cr_2O_3 改性的（Pb，La）（Ti，Mn）O_3 材料其介电常数随着 Cr_2O_3 添加量的增加而上升，其厚度耦合系数 k_t 没有大的变动，但添加量为 0.4% ~ 0.8%（质量分数）时，平面耦合系数和温度系数分别可达到 0.3 和 -6×10^{-6}/℃，在一定范围内，Cr_2O_3 的添加可以起到稳定作用。研究人员发现等价 Ca^{2+} 取代 $PbTiO_3$ 中的 Pb^{2+} 后，可以降低居里点，减少四方晶系的晶格畸变。如 Ca/Pb 为 1/1 的组成的居里点大约在 80℃，不具有压电性。而 Sr^{2+} 的取代，则可使 $PbTiO_3$ 的居里点呈线性下降，并减少四方晶系 c/a 的比率。如在含有 50%、60%、70%（摩尔分数）Sr^{2+} 的体系中，其居里点分别为 130℃、70℃和 0℃。在低于居里点温度下，三种材料的压电常数值 d_{31} 接近于 15 ~ 30 × 10^{-12} C/N。对于 Pb 含量高的样品，矫顽场也较高。研究人员发现，通过添加 La_2O_3 后，可使 PT 得到高的弹性柔性系数、低的矫顽场、高的电阻率和好的温度稳定性等。La^{3+} 属于施主杂质之一，内偏场的理论认为施主杂质的加入使样品出现铅空位，在电场或外力作用下畴壁容易运动。通常三价 La^{3+} 取代二价 Pb^{2+} 的位置，每当两个 La^{3+} 进入到 ABO_3 的 A 位置时，就有一个 Pb^{2+} 空位出现，由于晶胞结构中的 Pb^{2+} 空位，使得电畴的运动变得容易，人工极化也较易进行。并且认为施主杂质的加入使电畴易于运动即灵敏度高，从而使得材料的介电活性、压电活性和 k_t 提高。由于电畴畴壁容易运动，畴的内应力容易得到释放，从而改善了材料的温度稳定性和时间稳定性。张火荣等研究了 La 掺杂对 PT 性能的影响。其合成工艺为：700℃下预烧 2 h，1 220℃下烧结 1 h，制成20 mm × 20 mm × 0.3 mm 的陶瓷片。极化后在 140℃下老化2 h，室温放置 24 h 后测试材料的性能，如表 3.4-3 所示。

表 3.4-3　掺杂 La 对 PT 材料性能的影响

La 含量	性能					
	Q_{mp}	Q_t	k_p/%	k_t/%	k_{t3}/%	ε_{33}^t
y = 0	1 399	499	8	22.6	16	263
y = 0.01	1 812	382	10	28.3	20	252
y = 0.02	1 874	379	9.7	21.5	20.5	264
y = 0.03	1 673	545	8	19.2	20	284
y = 0.04	1 204	340	6	15.4	19	264
y = 0.05	1 159	571	8.4	19.3	20	296

压电陶瓷的晶粒粗细，能很大程度地决定该种陶瓷的机电耦合系数。这是由于在具有微粒结构的陶瓷之中，大量致密粒界的出现，既有利于自发极化的取向，也能使逆压电效应带来的几何形变和应力得到缓冲。正是这种缓冲作用，使大量的机械能不能以适当的方式充分传递出去，因而使其 k 值下降。图 3.4-6 为含有不同添加物时，具有不同晶粒尺寸的瓷体，其 k_{33} 与极化时间的关系。由图 3.4-6 可以发现，如果要想获得足够高的 k 值，必须严格控制有关添加物的种类及含量。

通过掺杂第二相化合物如 $KNbO_3$、Pb（$Zn_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3、Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 等，也能对钛酸铅压电陶瓷进行改性。

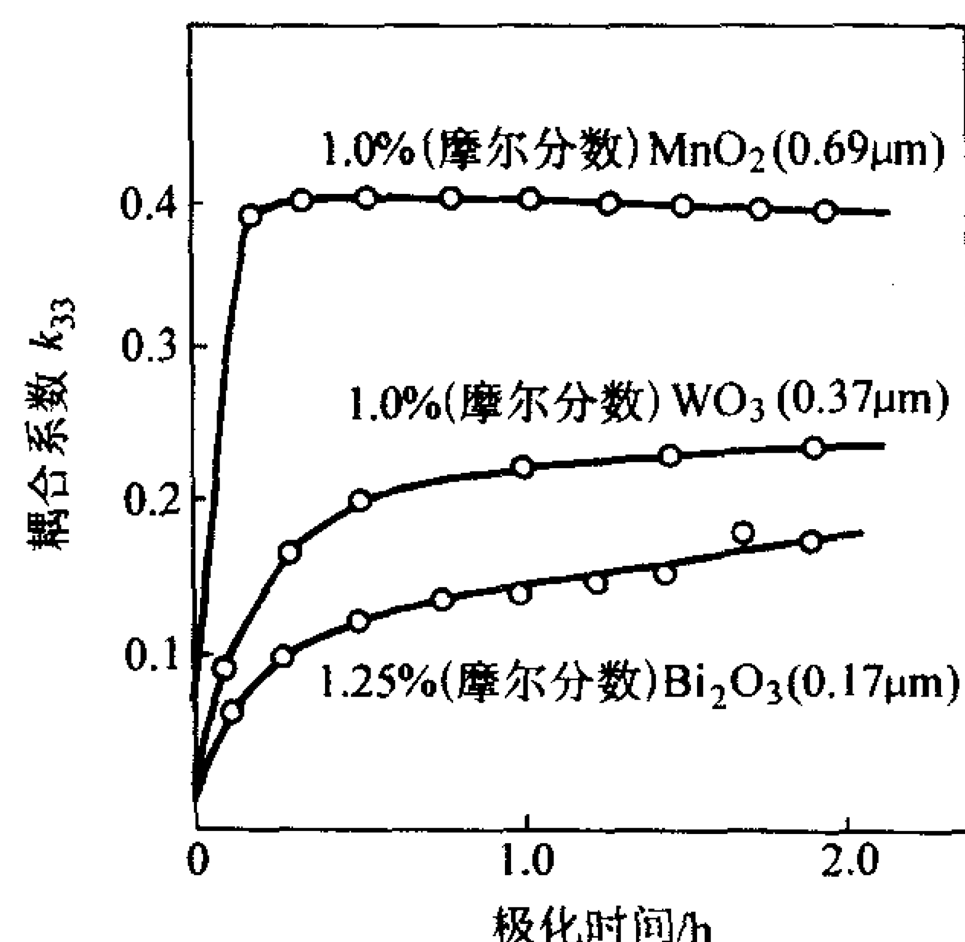


图 3.4-6　添加物与 $PbTiO_3$ 压电陶瓷的耦合系数 k_{33} 的关系

当在体系中加入 $KNbO_3$ 时，居里点温度急剧下降，在含有 80%（摩尔分数）的 $KNbO_3$ 时，居里点温度降低到 175℃。而添加 5%（摩尔分数）的 Bi（$Zn_{1/2}Ti_{1/2}$）O_3 时，其居里点可达 524℃，机电耦合系数呈现很强的各向异性。在 $0.65PbTiO_3$-0.35Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 体系中发现，其变晶相界附近具有很强的压电效应，平面机电耦合系数很大，接近于 0.6，而且介电常数也大于 3 000，d_{31} 值达到 230 × 10^{-12} C/N。

3　锆钛酸铅压电陶瓷

3.1　锆钛酸铅相图及其组成对压电性能的影响

锆钛酸铅压电陶瓷，其化学式为 Pb（$Zr_{1-x}Ti_x$）O_3（PZT），由于 Zr 离子和 Ti 离子半径接近，二者可以形成钙钛矿（ABO_3）型固溶体。晶胞中 B 的位置可以是 Ti^{4+}，也可以是 Zr^{4+}。其固溶体相图变化规律如图 3.4-7 所示。

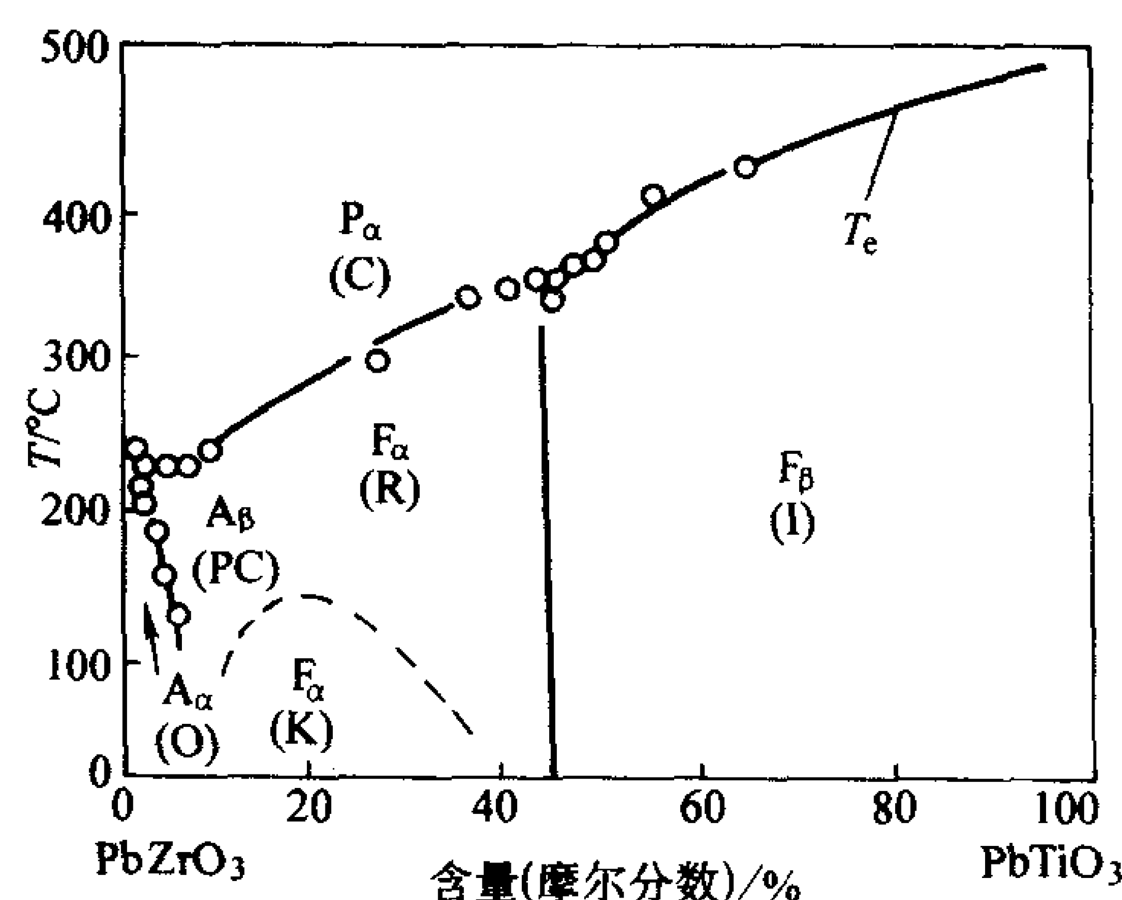


图 3.4-7　$PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ 系固溶体的相图

P_α—立方晶系，顺电相；A_α—斜方晶系，反铁电相；A_β—假立方晶系，反铁电相；F_α（R）—三角晶系，铁电相；F_β—四方晶系，铁电相；F_α（K）—三角晶系，铁电相

从相图结果可以发现，在 T_c 线之下，当 Zr/Ti 为 53/47 附近，有一条同质异晶界线，称为准同型相界。富钛侧为四方晶系，富锆侧为三角晶系，直到 Zr/Ti 为 94/6 时，都是铁电体。在此体系中当 Ti 的摩尔含量小于 6%时，属于正交晶系，无压电效应。同时还可观察到居里点随着组成而变化（P_α - F_α 相界，P_α - F_β 相界），F_β 相的居里点随着 $PbZrO_3$ 含量的增加而急剧下降。

由于 $PbTiO_3$ 和 $PbZrO_3$ 的结构相同，且 Zr^{4+} 和 Ti^{4+} 的半径相近，故 $PbTiO_3$ 和 $PbZrO_3$ 二者之间可以形成无限固溶体。固溶体系的晶胞参数如图 3.4-8 所示。

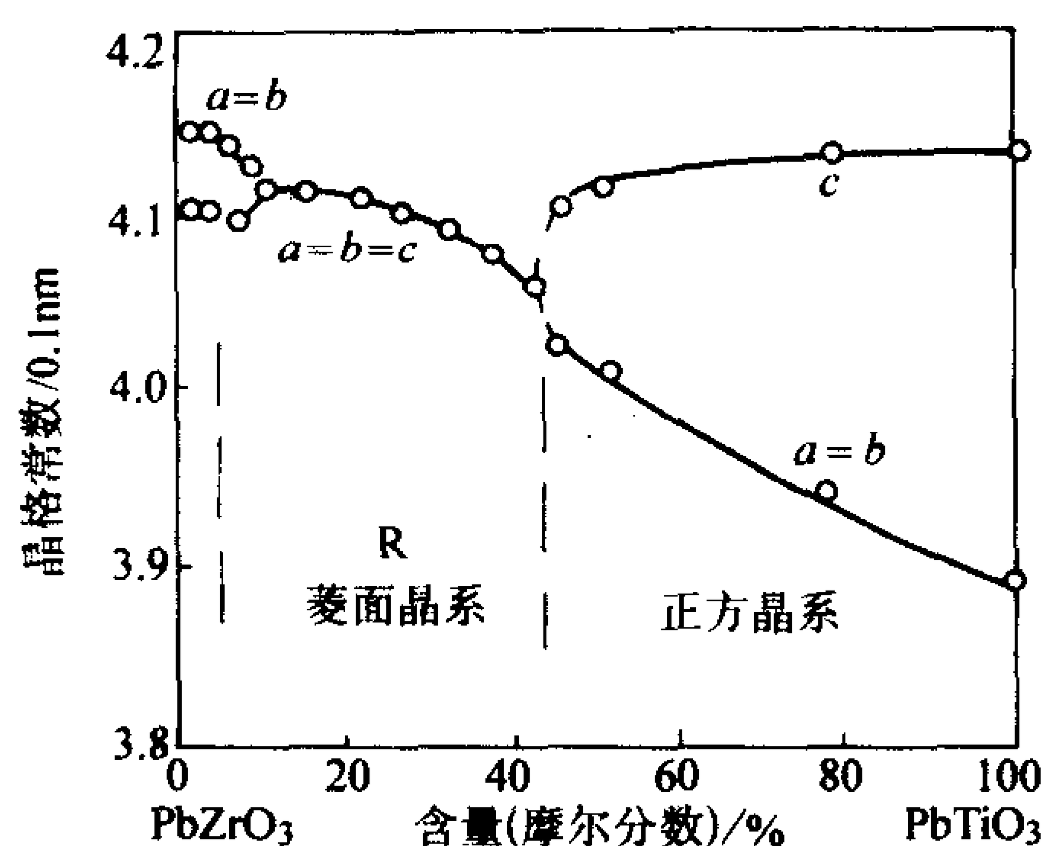


图 3.4-8 $PbTiO_3-PbZrO_3$ 系晶格常数与组成的关系

实际上，在常规工艺制作的陶瓷中，准同型相界并不是一个非常明确的成分分界线，而是具有一定宽度成分比范围内的相重叠区，这说明在此成分比的区段之内，陶瓷体内各晶粒之间或在同一晶粒之内，可以同时存在四方相及三角相结构。这说明在这种状态下，四方相与三角相之间的自由能差很小。也正是由于这种结构上的相并存，带来了 PZT 基压电陶瓷在物理性能上的一系列突跃现象，如 ε 和 k 值在准同型相界附近出现难以连续的陡峭值，Q_m 过渡到极小等。

对于 $PbTiO_3-PbZrO_3$ 系压电陶瓷，每一种固定组成其表现出来的压电性能各异，如图 3.4-9 所示。

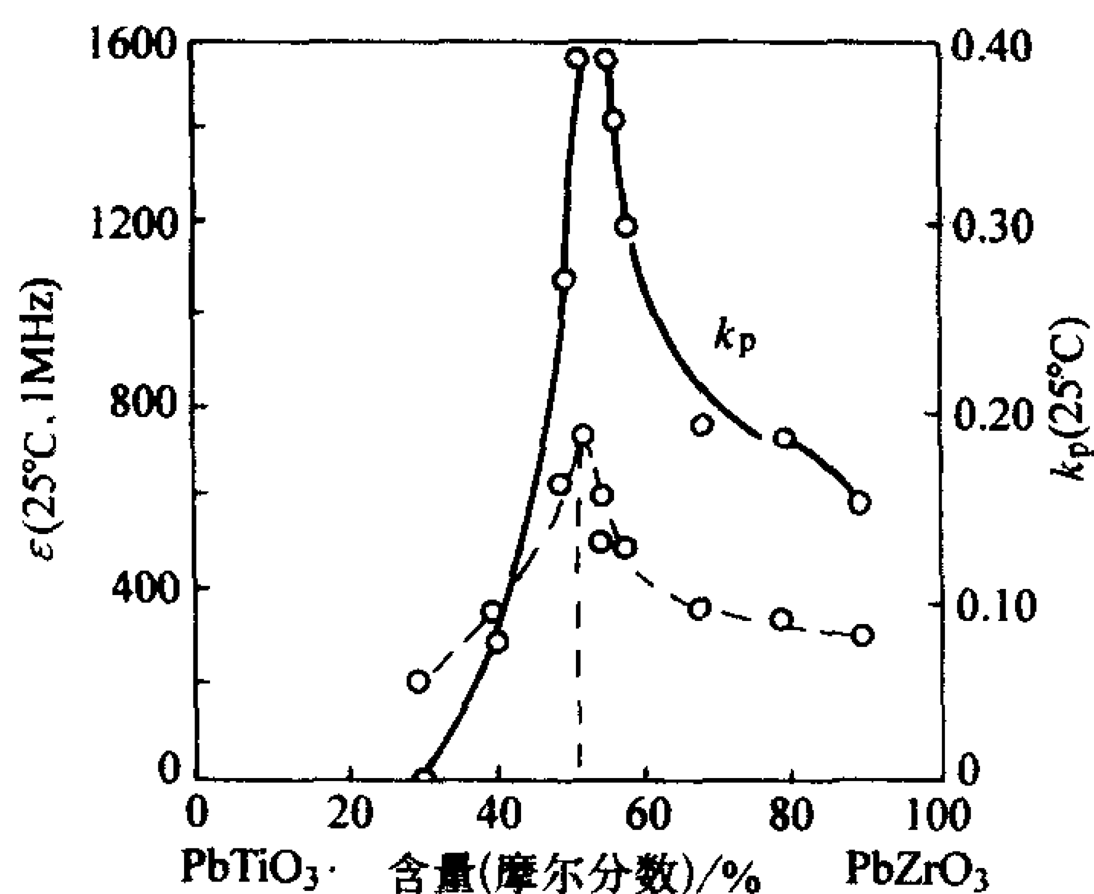


图 3.4-9 $PbTiO_3-PbZrO_3$ 系压电陶瓷介电常数和径向耦合系数与组成的关系

从图 3.4-9 中可以看出，如果需要 k_p 高、ε 高的压电陶瓷，则尽量将材料配方选择在准同型相界附近。如要选择低 k_p、高 Q_m 值的压电陶瓷，则其配方应尽量远离准同型相界。

3.2 添加改性剂对锆钛酸铅压电性能的影响

锆钛酸铅压电陶瓷的压电性能大约是 $BaTiO_3$ 的两倍多，特别是在 -55～200℃范围内无晶相转变，在 Zr/Ti 比为 56/44 时，其小应力范围内的压电常数特别大。20 世纪 70 年代后期，以锆钛酸铅固溶体为基的压电陶瓷几乎垄断了整个压电陶瓷领域。但是，由于组成中含有很多的 Pb，所以在烧结温度范围内，PbO 的一部分挥发，致使烧结困难，并且相界附近组成的特性在很大程度上取决于 Ti/Zr 比。同时，由于在相界附近的压电性能受 Ti 和 Zr 的配比影响较大，故较难保证性能的重复性，因此必须对锆钛酸铅压电陶瓷进行改性处理，以便获得理想的电学性能。添加物或置换物的种类和数量不同，该系统压电陶瓷的压电性能可大幅度地变化。特别是适当元素取代 A 位的 Pb 或 B 位的 Zr、Ti 时，将会对 PZT 压电陶瓷的性能产生显著影响。

研究表明，对锆钛酸铅压电陶瓷的掺杂改性可以分为三种：一种是受主掺杂，一种是施主掺杂，第三种是等价掺杂。掺杂改性对锆钛酸铅压电陶瓷的性能影响见表 3.4-4。

表 3.4-4 掺杂改性对锆钛酸铅压电陶瓷的性能影响

掺杂类型	锆钛酸铅压电陶瓷的性能变化
施主杂质（如 La^{3+}、Nd^{3+}、Sb^{3+}；Nb^{5+}、Ta^{5+}、Sb^{5+} 等）	电容率升高、机电耦合因数增大、机械品质因数降低、老化率减小
受主掺杂（如 K^+、Na^+；Fe^{3+}、Al^{3+} 等）	电容率降低、频率常量升高、机械品质因数高、老化率增大
等价掺杂（如 Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Mg^{2+} 等）	电容率增加、频率常量降低、机械品质因数高、居里温度变小、老化率增大

1）受主掺杂　即用低价正离子取代高价正离子，如 K^+ 或 Na^+ 取代 Pb^{2+}，Fe^{3+} 或者 Al^{3+} 取代 Zr^{4+} 或 Ti^{4+}。为了保持电中性，受主掺杂将会产生氧空位。其结果会使陶瓷体总空穴态密度增加，有利于空穴的迁移或弛豫。此外，氧缺位处有过剩的正电性晶格场，相当于一个二价的受激施主态，该受激施主态易于俘获电子，故在一定温度范围，低价掺杂后的压电陶瓷空间电荷密度增大，压电陶瓷出现“变硬”。由于 Pb 缺位下降，缓冲作用被削弱，空间电荷密度增加，反向偏置电场容易建立。同时氧八面体出现变形，将使电畴转向受到更大的阻力。因此材料的矫顽场增强，ε 变小，k 变小，介电损耗下降，预极化与去极化均变得较难。但同时由于在晶格形成过程中存在适量的氧缺位，可使烧结过程中物质传递更为容易一些，因此又是很好的助烧剂。并在晶粒生长过程中，在晶粒之间存在尚未扩散溶入或超过固溶限的杂质，因此可以抑制晶粒的生长过快，有利于获得细晶致密的陶瓷。

2）施主掺杂　即高价正离子来取代低价正离子，如 La^{3+} 取代 Pb^{2+}，Nb^{5+} 取代 Zr^{4+} 或 Ti^{4+}。根据电中性原则，施主杂质将使样品中出现铅空位。由于 PbO 在高温时易挥发，出现铅空位是保持电中性的方便途径。由于 Pb 空位在晶格场中形成了二价的负电中心，易于俘获空穴，在靠近价带顶部的禁带中形成受主能级，从而使陶瓷具有 p 型电导特性。由于高价离子的引入，载流子密度下降，空间电荷密度下降。当陶瓷预极化后，就不会有过多的空间电荷密度扩散并集聚在电畴端部，即当电畴转向时将会收到较小的空间电荷所形成的内偏场的牵制。并且由于 Pb 空位的存在，由于逆压电效应所产生的机械应力及几何形变在一定的空间范围内得到缓冲，因而使电矩反转时所需要克服的势垒降低，畴壁易于运动，从而使得改性后的压电陶瓷的矫顽场降低，因此使得压电陶瓷“变软”。并且当外加极化电场去掉后，剩余电矩能够迅速稳定下来，有较好的老化特性。

3）等价掺杂　利用 Sr^{2+}、Ba^{2+} 和 Ca^{2+} 取代 Pb^{2+} 位。如利用 1%（摩尔分数）Sr^{2+} 进行取代后，Pb（Ti，Zr）O_3 的居里温度点将降低约 95℃，这样就会提高室温下的介电常数。因为耦合系数、弹性模数变化不大，同时可提高 d_{33} 的效应，沿着相界附近的机电耦合系数有所提高。和未改性的对应组成相比，用 Sr^{2+} 改性后的介电方面会变得“硬”些，去极化会相对困难，其压电性能重要的区域接近于变晶相界线。适量的 A 位掺杂，会使晶格略有畸变，但仍保持类立方钙钛矿结构，有利于自发极化的定向保留，并可使陶瓷压电性能在一定程度上得到改善。如表 3.4-5 为 Sr^{2+} 取代部分 Pb^{2+} 后的性能变化。

表 3.4-5 Sr^{2+}取代对锆钛酸铅压电陶瓷的性能的影响

A位离子	$\rho/g\cdot cm^{-3}$	ε_{33}^{T}	$\tan\delta/10^{-2}$	k_p	$d_{31}/pC\cdot N^{-1}$	$g_{31}/kV\cdot m\cdot N^{-1}$	T_c/℃
Pb	7.40	544	0.5	0.48	-71	14.7	385
$Pb_{0.99}Sr_{0.01}$	7.42	584	0.6	0.49	-75	14.5	
$Pb_{0.99}Sr_{0.05}$	7.47	1 002	0.4	0.50	-101	11.4	360
$Pb_{0.99}Sr_{0.10}$	7.22	1 129	0.3	0.49	-103	10.3	290
$Pb_{0.99}Sr_{0.15}$	6.90	1 260	0.5	0.43	-97	8.7	242
$Pb_{0.99}Sr_{0.20}$	6.48	1 257	0.5	0.34	-86	7.8	

4 三元及多元系压电陶瓷

一般来说，三元系的第三组分是与 $PbTiO_3$-$PbZrO_3$ 能够形成完全固溶的化合物，并能提高压电性能。因此铁电或反铁电体是合适的第三组分，如 Pb（$Zn_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3、Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 等。如表 3.4-6 所示，是典型的复合钙钛矿型三元系压电陶瓷化合物。

表 3.4-6 添加的复合钙钛矿型第三组元化合物

一般式	化合物	铁电性
$A^{2+}(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$	$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	顺电体
	$Ba(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	顺电体
	$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	顺电体
	$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	铁电体
	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	铁电体
	$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	铁电体
	$Pb(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	铁电体
	$Sr(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	顺电体
$A^{2+}(B^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$	$Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	顺电体
	$Ba(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	顺电体
	$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	铁电体
	$Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	铁电体
	$Pb(Yb_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	反铁电体
$A^{2+}(B^{2+}_{1/2}B^{6+}_{1/2})O_3$	$Pb(Zn_{1/2}W_{1/2})O_3$	反铁电体
	$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$	反铁电体
	$Pb(Ni_{1/2}W_{1/2})O_3$	反铁电体
	$Pb(Mg_{1/2}Te_{1/2})O_3$	顺电体
	$Pb(Mn_{1/2}Te_{1/2})O_3$	顺电体
$A^{3+}(B^{2+}_{1/2}B^{4+}_{1/2})O_3$	$La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3$	顺电体
	$Nd(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3$	顺电体
$(A^{1+}_{1/2}A^{3+}_{1/2})BO_3$	$(Na_{1/2}La_{1/2})TiO_3$	顺电体
	$(K_{1/2}La_{1/2})TiO_3$	顺电体
	$(Na_{1/2}La_{1/2})TiO_3$	顺电体
	$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	铁电体
	$(Na_{1/2}Ce_{1/2})TiO_3$	顺电体

三元系压电陶瓷的显著特点是：①PbO 挥发少，容易烧成；②加入主成分中的各种固溶物能够大幅度改善介电和压电性能；③PZT 由正方晶相转变为菱面相的相界是一个点，而三元系的相界为一条线，容易得到性能优异的材料。

4.1 $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 三元系压电陶瓷

图 3.4-10 为三元系 xPb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 - $y$$PbTiO_3$ - $z$$PbZrO_3$（$x+y+z=1$）的室温相图。图中 PC、T 和 R 分别代表赝立方相、四方相和三角相。可以发现，此三元系在室温时，富 Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 为赝立方相，富 $PbZrO_3$ 为三角相，而富 $PbTiO_3$ 为四方相。三相的交点位于 0.27Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 - 0.38$PbTiO_3$ - 0.35$PbZrO_3$ 处。此外，从相图中可以发现，相对于二元系的同质异晶相界是点，而三元系的相界是一条线，相界附近的组成更易调，其压电性很强，由此可以制备出一系列性能优异的压电材料。

研究表明，xPb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 - $y$$PbTiO_3$ - $z$$PbZrO_3$ 三元系压电陶瓷的典型配方为 $x=y=0.375$、$z=0.25$，其机电耦合系数 k_p 约为 0.50，介质损耗约为 2%，相对介电常数为 1 500，机械品质因数约 73。如在该体系中添加少量其他改性剂，则可获得理想的性能指标，如添加少量 MnO_2 和 NiO，可制备出 $k_p=0.70$，$Q_m=1\ 100$，$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0=1\ 300$，$d_{33}=420\times10^{-12}$ C/N 的压电陶瓷。

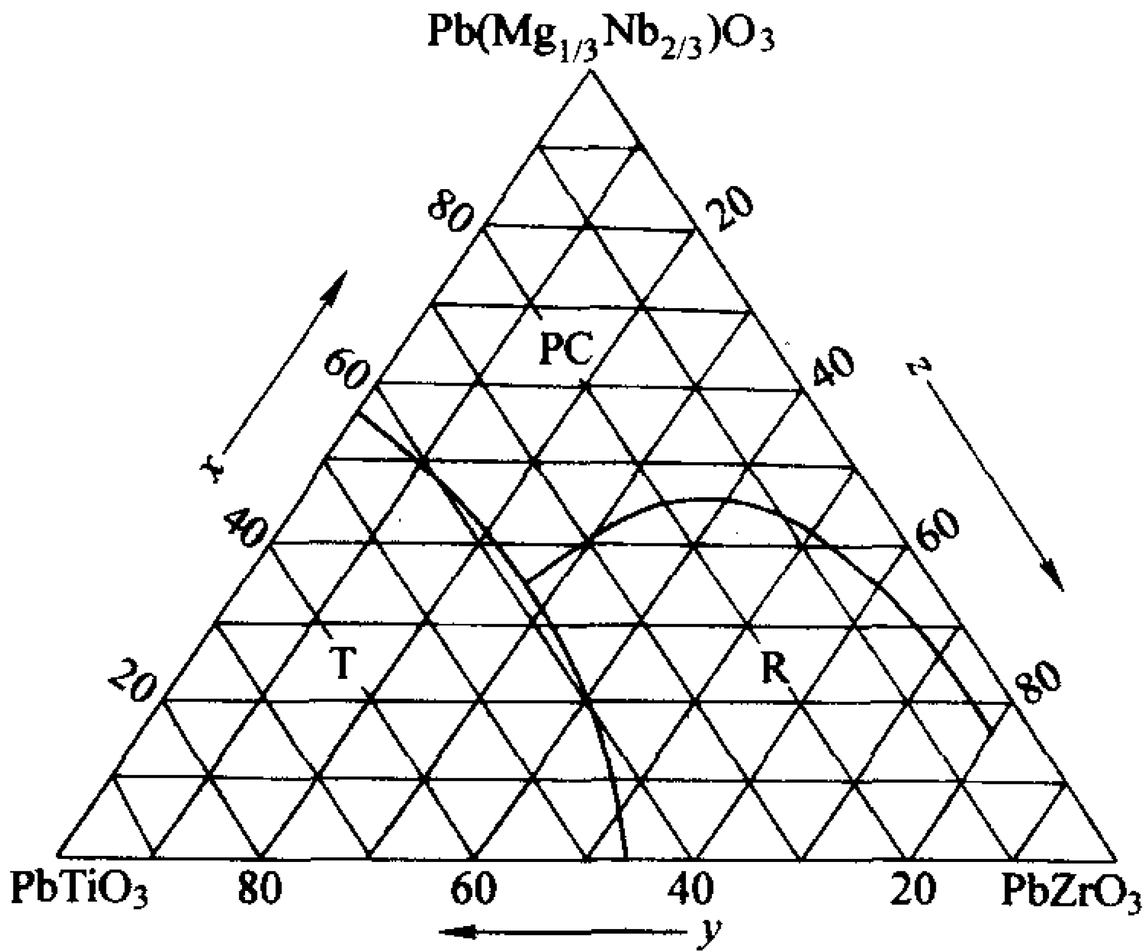


图 3.4-10 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ 的室温平衡相图

4.2 $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$Pb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 三元系压电陶瓷

0.96$y$$PbTiO_3$-0.96（1 - y）$PbZrO_3$-0.04Pb（$Y_{1/2}Nb_{1/2}$）O_3 是另外一种典型的三元系压电陶瓷，其相变如图 3.4-11 所示。可以发现，对于（1 - x）$y$$PbTiO_3$ -（1 - x）（1 - y）$PbZrO_3$-xPb（$Y_{1/2}Nb_{1/2}$）O_3 组成，对于 $x=0.04$ 时，相变位于 $y=0.45$ 处。此相变点与图 3.4-12 中所示的径向耦合系数的峰值相对应。

并且从图 3.4-11 中还可以发现，该体系的居里点随着 $PbTiO_3$ 含量的增加而升高，随着 $PbZrO_3$ 和 Pb（$Y_{1/2}Nb_{1/2}$）O_3 的增加而下降，其居里点温度范围可高达 350～380℃。其介

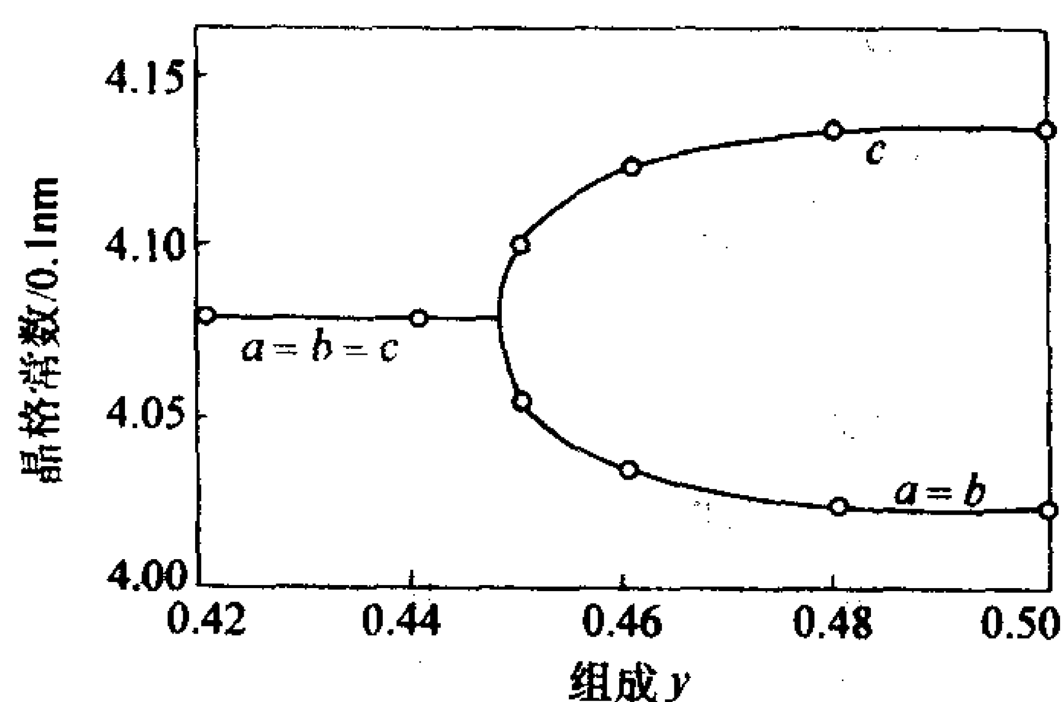


图 3.4-11 0.96yPbTiO$_3$-0.96(1-y)PbZrO$_3$-0.04Pb(Y$_{1/2}$Nb$_{1/2}$)O$_3$ 系陶瓷晶格常数随组成的变化

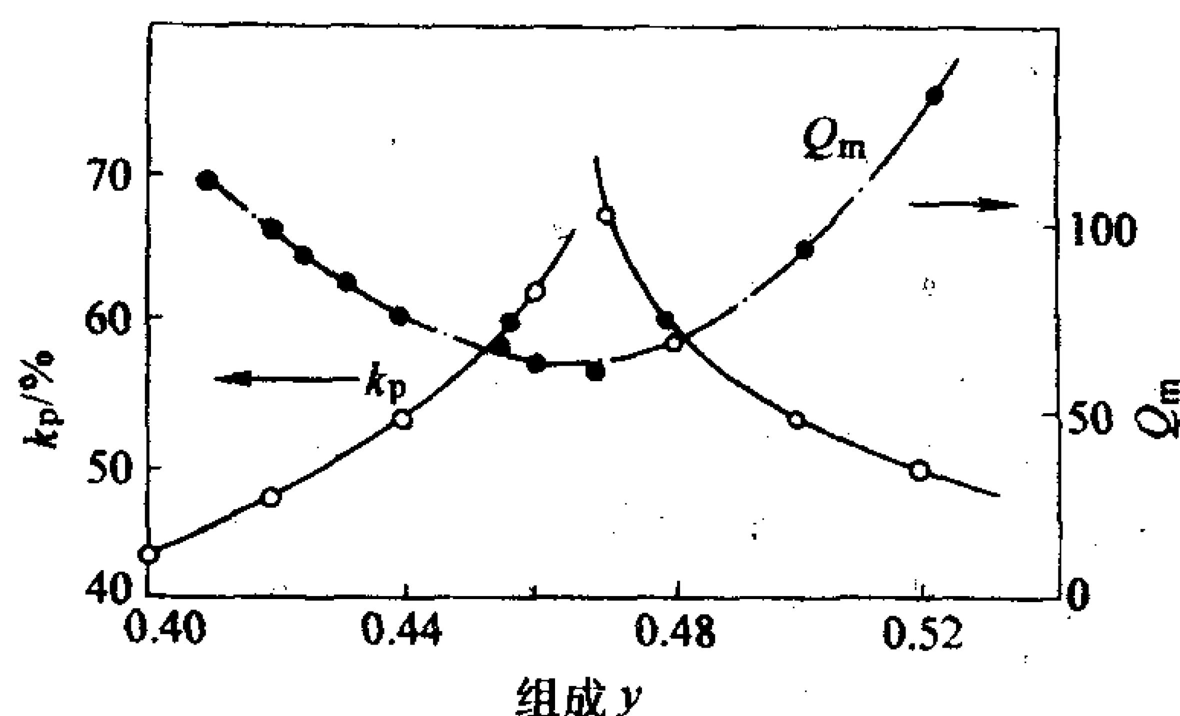


图 3.4-12 0.96yPbTiO$_3$-0.96(1-y)PbZrO$_3$-0.04Pb(Y$_{1/2}$Nb$_{1/2}$)O$_3$ 系压电陶瓷的机电耦合系数和机械品质因数随组成的变化

电常数受组成的影响也非常大，压电性较好的组成配方，其介电常数能够达到 700～1 200，k_p 能够达到 70%。

5 无铅压电陶瓷

近年来，随着环境保护和人类社会可持续发展的需求，研发新型环境友好的铁电压电陶瓷已成为世界发达国家致力研发的热点材料之一。目前传统的压电铁电陶瓷，包括弛豫性铁电陶瓷在内，广泛采用的仍是以 PZT 为基的多元系含铅陶瓷，其中氧化铅（或四氧化三铅）约占原料总质量的70%左右。含铅压电铁电陶瓷在制备、使用及废弃后处理过程中都会给环境和人类带来损害，是一种环境负担沉重的材料。开发无铅压电陶瓷以替代 PZT 基材料，是一项紧迫的战略性课题。2001 年欧洲议会通过了关于“电器和电子设备中限制有害物质”的法令，并定于 2008 年实施。其中在被限制使用的物质中就包括含铅的压电器件。为此，欧洲共同体立项 151 万欧元进行关于非铅系压电陶瓷的研究与开发。美国、日本和我国也将相继通过类似的法令，并已逐年提高了对研制非铅系压电陶瓷项目的支持力度。

目前各国研究报道的非铅系压电铁电陶瓷体系主要有：钛酸铋钠基无铅压电陶瓷、铌酸盐基无铅压电陶瓷、钨青铜结构无铅压电陶瓷和铋层状结构无铅压电陶瓷等。

5.1 钛酸铋钠基无铅压电陶瓷

1960 年，Smolenskii 等首次合成钛酸铋钠 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$，以下简称 NBT。NBT 具有较复杂的相变序列。NBT 在室温下是三方铁电相（$a=0.388\ 6$ nm，$\alpha=89.6°$。）；在约 230℃，经历弥散相变（DPT），转变为反铁电相；在 320℃转变为四方顺电相；520℃以上，NBT 为立方相。NBT 陶瓷具有弛豫铁电体的特征，具有相对较大的剩余极化强度（0.37 C/m^2）和很高的矫顽场（7.3 kV/mm）。上述特征使 NBT 成为无铅压电陶瓷候选材料体系之一。通过引入钛酸钡（$BaTiO_3$）组元，Takenaka 等降低 NBT 过高的矫顽场，避免了因 NBT 铁电相较高的电导率导致的极化困难，获得了具有相当压电活性的材料。但是，$BaTiO_3$ 的引入也导致铁电与反铁电相变温度的降低，限制了材料的使用温区。

陈大任等研究了 $(1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-xBaTiO_3$（$x=$ 0.02、0.04、0.06、0.08、0.10）无铅压电陶瓷系统的相界、材料压电性能、弛豫特性及相变。这个系统的陶瓷材料具有 k_t/k_p 较大、频率常数比较高等特点。X 射线衍射结构分析发现，此系统的相界在 $0.04<x<0.06$ 之间；材料的一些主要性能在相界附近达到极值。利用介电系数－温度曲线，并结合热激电流曲线对此系统的弛豫性进行研究和分析，初步研究了各配方组成的铁电－顺电的相变过程，发现在一定的组成范围内，材料由铁电相向顺电相的转变（图 3.4-13）。

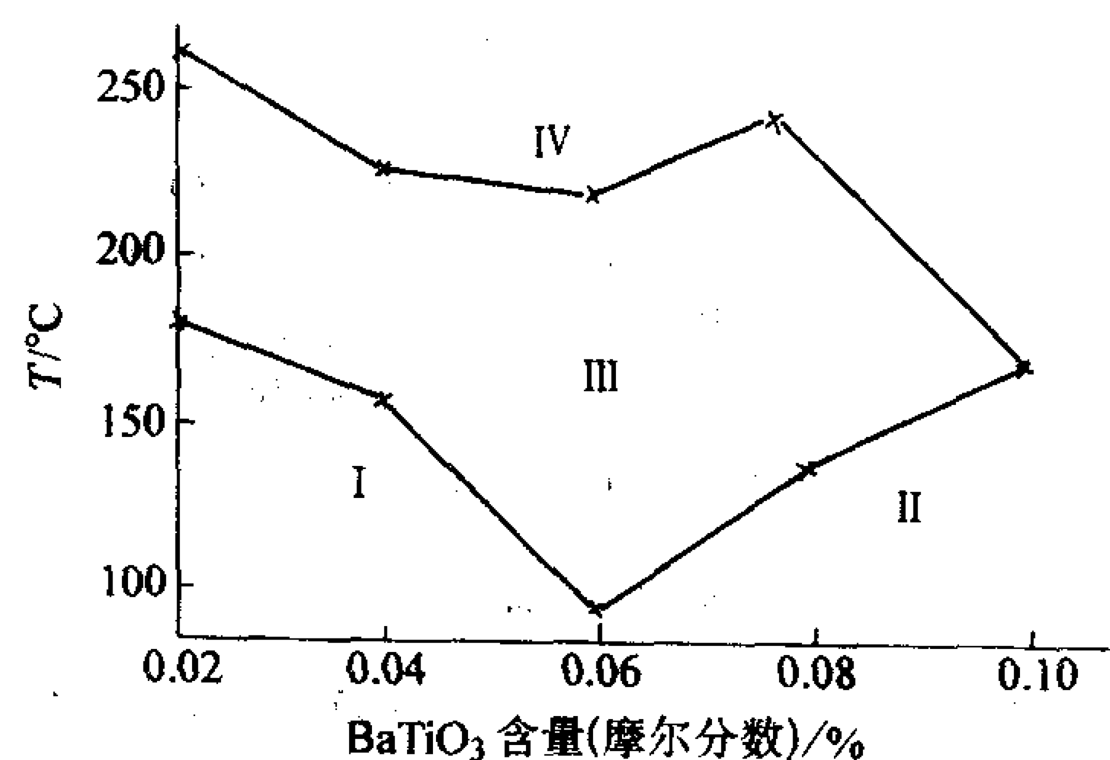


图 3.4-13 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3$ 系统相界附近的铁电－顺电相变示意图
Ⅰ—六方相区（铁电性）；Ⅱ—四方相区（铁电性）；Ⅲ—相转变区；Ⅳ—四方相区（顺电性）

Setter 等分析了文献中有关复合钙钛矿型化合物取代两种 B 位离子的电价、半径及其他与形成有序结构的关系法则，认为两种复合取代的 B 位离子在电价和半径相差很大时，B 位离子在晶格上倾向于有序分布；反之，当两者在电价和半径相近时，则倾向于无序分布。$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ 是一种弛豫铁电体，其弛豫性是由 A 位阳离子在晶格上的无序分布造成的。A 位阳离子的平均半径为 0.097 nm（0.97 Å），当加入半径为 0.14 nm（1.40 Å）的 Ba^{2+} 时，由于 Ba^{2+} 的半径要比 A 位离子的半径要大得多，Ba^{2+} 的加入可以提高 A 位阳离子在晶格上分布的有序程度。因此随着 Ba^{2+} 的加入量增多，材料将发生从弛豫铁电体向正常铁电体转化。

表 3.4-7 列出了相界处 BNBT－6 的介电、压电、弹性和机械性质。BNBT－6 陶瓷因为具有相对低的介电常数 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$（=580）、高的机电耦合常数 k_{33}（>0.50）、高的机械强度（$\sigma=200$ MPa），在压电方面有很多的应用。

表 3.4-7 $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ 介电、压电性能

介电常数		压电常数			机电耦合常数		
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{31}^T/\varepsilon_0$	d_{33}	d_{31}	d_{15}	k_{33}	k_{31}	k_{15}
580	733	125	40	194	0.55	0.192	0.498

5.2 铋层状结构无铅压电陶瓷

铋层状结构化合物是由 Aurivillius 等于 1949 年首先发现的，其一般由化学通式 $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 表示，它是由钙钛矿层 $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 和 $(Bi_2O_2)^{2+}$ 层有规则地交替排列而成。A 为 Bi^{3+}、Pb^{2+}、Ba^{2+}、Sr^{2+}、Ca^{2+}、Na^{+}、K^{+}、La^{3+}、Y^{3+}、U^{3+}、Th^{4+} 等适合于 12 配位的 +1，+2，+3，+4 价离子或由它们组成的复合离子，B 为 Ti^{4+}、Nb^{5+}、Ta^{5+}、W^{6+}、Mo^{6+}、Co^{3+}、Cr^{3+}、Zr^{4+} 等适合于八面体配位的离子或由它们组成的复合离子，m 为整数，对应

于钙钛矿层 $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 内的八面体层数，其值可为1~5。含铋层状结构化合物中许多具有铁电性，是重要的无铅压电陶瓷体系之一，它一般具有居里温度高（>500℃）、介电常数低（127~154）、机械品质因数 Q_m 高（2 000~7 200)、老化特性好、烧结温度较低等特征，适合于制作高温、高频工作条件下的压电元器件。

近20年来，主要的铋层状结构无铅压电陶瓷材料所涉及的体系主要分为4类：①$Bi_4Ti_3O_{12}$基无铅压电陶瓷；②$Bi_4Ti_4O_{15}$基无铅压电陶瓷；③$SrBi_2Nb_2O_9$基无铅压电陶瓷；④复合Bi层状结构无铅压电陶瓷。

研究表明，不同的制备工艺对铋层状结构无铅压电陶瓷性能有极大影响。按传统陶瓷制作工艺制得的铋层状压电陶瓷，其压电活性低。如传统陶瓷工艺制得的 $Bi_4Ti_3O_{12}$（BTO）基陶瓷电导率高，致密性低，烧结温度高，难以极化。常采用热处理技术，利用高温下晶粒内位错的运动和晶界的滑移使陶瓷晶粒定向排列，提高压电活性。热锻是通常采用的热处理技术之一。通过热锻工艺所制得铋层状结构压电陶瓷相对密度高，烧结温度低，压电性能较优。

5.3 钨青铜结构无铅压电陶瓷

氧八面体铁电体中有一部分是以钨青铜结构存在的，由于此类晶体结构类似四角钨青铜 K_xWO_3 和 Na_xWO_3 得名。这一结构的基本特征是存在着［BO_6］式氧八面体，其中B以 Nb^{5+}、Ta^{5+} 为主。这些氧八面体以顶角相连构成骨架，从而堆积成钨青铜结构。铌酸盐钨青铜结构化合物陶瓷在成分和构造上的差别对它的铁电性能有重要影响。近年来，钨青铜结构陶瓷作为压电陶瓷无铅化研究对象之一颇受关注。主要的钨青铜结构无铅压电陶瓷体系有：①$(Sr_xBa_{1-x})Nb_2O_6$ 基无铅压电陶瓷；②$(A_xSr_{1-x})NaNb_5O_{15}$基无铅压电陶瓷（A = Ba、Ca、Mg 等）；③$Ba_2AgNb_5O_{15}$基无铅压电陶瓷。

近年来，铌酸锶钡作为无铅压电陶瓷体系而受到一定关注。通过传统的陶瓷烧结工艺，可获得相对密度为91.7%~92.5%的陶瓷体，陶瓷的介电常数室温下338~491，k_t = 21.7%（x = 0.25），k_{31} = 4.6%（x = 0.25），剩余极化强度为2~4 μC/cm²。当 x = 0.5时，陶瓷弛豫行为最强。在［NbO_6］八面体空隙中引入碱金属或碱土金属阳离子可获得具有稳定地填满或未填满钨青铜结构的铌酸锶钡基陶瓷。碱金属（K^+、Li^+、Na^+）的引入使陶瓷的居里点由80~90℃上升至217℃；介电常数大幅度降低。在经碱金属改性的陶瓷中以稀土金属元素掺杂（如 Ce^{3+}、La^{3+}、Nb^{3+}、Sm^{3+}、Pr^{3+}、Gd^{3+}等），陶瓷介电常数升高而居里温度急剧下降。稀土金属的这种掺杂效应在碱金属改性的SBN陶瓷中尤为明显，如掺杂 La^{3+} 碱金属的SBN陶瓷居里点由单纯的SBN陶瓷的217℃降至55℃。随着掺杂稀土元素离子半径的加大，居里温度降低；掺杂Fe、Ni、Mg、Ca等元素对SBN陶瓷性能有类似稀土金属的效应，但影响稍小。利用模板晶粒控制生长技术可获得相对密度大于95%的SBN“织构陶瓷”，具有类似于单晶体的优良性质，如 $Sr_{0.53}Ba_{0.47}Nb_2O_6$ 织构陶瓷的剩余极化强度为13.2 μC/cm²，饱和极化强度21 μC/cm²（相当于单晶值的60%~85%），d_{33} 为78 pC/N（相当于单晶值的70%~85%），居里温度为141~151℃（单晶值为115~128℃）。$Ba_2AgNb_5O_{15}$（BAN）属正交填满型钨青铜结构化合物，有良好的光学稳定性，居里点较高（420℃）。采用传统的陶瓷工艺，可制备具有一定压电性能的稀土元素改性的BAN压电陶瓷。

以稀土元素取代A位复合离子，使BAN陶瓷性能发生了极大变化，居里温度急剧下降，k_p 高于 $BaTiO_3$、接近于PZT陶瓷，d_{33} 大幅度增加且陶瓷晶粒变小，稀土元素的取代促进了陶瓷的烧结性。此外，$(A_xSr_{1-x})_2NaNb_5O_{15}$ 基陶瓷是另一类具有实用前景的填满型钨青铜结构的无铅压电铁电陶瓷材料，其自发极化大。

5.4 铌酸盐系无铅压电陶瓷

铌酸盐系无铅压电陶瓷包括碱金属铌酸盐和钨青铜结构铌酸盐陶瓷。在发现 $BaTiO_3$ 陶瓷压电性后，美国学者又合成了 $KNbO_3$、$LiNbO_3$、$NaNbO_3$ 等 $ANbO_3$ 型化合物，这类化合物晶体压电性较大，作为电光材料受到重视。1959年，美国学者研究了 $NaNbO_3$-$KNbO_3$ 陶瓷的压电性。此后又相继研究了热压 $NaNbO_3$-$KNbO_3$ 陶瓷以及 $NaNbO_3$-$LiNbO_3$、$NaNbO_3$-$LiNbO_3$-$KNbO_3$ 体系，并以Ta、Sb等部分置换取代B位的Nb，使碱金属铌酸盐陶瓷向多元化方向发展。相比于PZT等铅基压电陶瓷，碱金属铌酸盐陶瓷具有下列特征：介电常数低，压电性高；频率常数大，利于高频应用；密度小。钨青铜化合物是仅次于（类）钙钛矿型化合物的第二大类铁电体，其特征是存在［BO_6］式氧八面体，B为 Nb^{5+}、Ta^{5+} 等。一般说来，钨青铜化合物的自发极化较大、居里温度较高、介电常数较低。近年来，钨青铜结构铌酸盐陶瓷作为重要的无铅压电陶瓷体系而受到重视。

近几年来，无铅压电陶瓷的研究和开发成为当前压电铁电材料领域的研究热点之一。从总体上讲，无铅压电陶瓷的开发和研究已取得了长足进步，但无铅压电陶瓷的性能与铅基陶瓷相比，还存在比较大的差距。要获得与铅基陶瓷性能相近的无铅体系，还需进行大量的研究和开发工作。在无铅压电陶瓷的研究和开发上，日本科学家远远地走在了前列，他们对无铅压电陶瓷的研究极为重视，在 $BaTiO_3$、NBT、铋层状结构以及铌酸盐无铅压电陶瓷体系中，获得了众多具有实用前景的新型体系，申请了大量专利。当前，无铅压电陶瓷体系的研究与开发主要集中在对已知材料的改性上（如对NBT的A位或B位的取代改性等），积极开展压电铁电理论的基础研究，开创不同于 $BaTiO_3$、NBT、铋层状结构以及铌酸盐等已知材料的全新压电铁电陶瓷材料种类，研究和开发有别于传统陶瓷制备技术的新的陶瓷制备技术，使陶瓷的微观结构呈现一定的单晶体特征是无铅压电陶瓷研究的另一个重要发展方向，将使无铅压电陶瓷的研究开发出现质的飞跃。

6 压电复合材料

压电复合材料是20世纪70年代发展起来的一类功能复合材料，它是将压电陶瓷和压电聚合物按一定的连通方式、一定的体积或质量比例和一定的空间几何分布复合而成，其结果能够成倍地提高复合材料的某些压电性能，并具有原成分所没有的优良特性。压电复合材料一般是由钛酸铅（PT）、锆钛酸铅（PZT）等压电陶瓷和聚合物基体按照一定的体积比或质量比、一定的空间几何分布、一定的连接方式复合而成。众所周知，传统压电陶瓷密度高，声阻抗大、性脆，不易加工和制成复杂形状。压电聚合物如聚偏二氟乙烯（PVDF），具有柔性好、密度低、阻抗低以及易加工等优点，但是其压电常数较低，有较强的各向异性和极化困难等不足，从而使得其使用上有局限性。而压电复合材料则克服了二者的缺点，具有较强压电性能、韧性好、密度和介电常数低、易制成大面积薄片、加工简单、易控等优点。

6.1 压电复合材料的连接方式

Newnham等在1978年首先提出了压电复合材料中各相“连接方式”的概念。压电复合材料的连接方式是指各相材料

在空间分布上的自身连通方式，它决定着压电复合材料的电场通路和应用分布形式。Newnham 按压电陶瓷相和聚合物相在复合材料中的分布状态，将压电复合材料分成为 10 种连接类型，通常以第一个数字代表压电陶瓷的连通维数，第二个数字代表聚合物的连通维数：即 0-0、0-1、0-2、0-3、1-1、1-2、1-3、2-2、2-3 和 3-3 型，如图 3.4-14 所示。

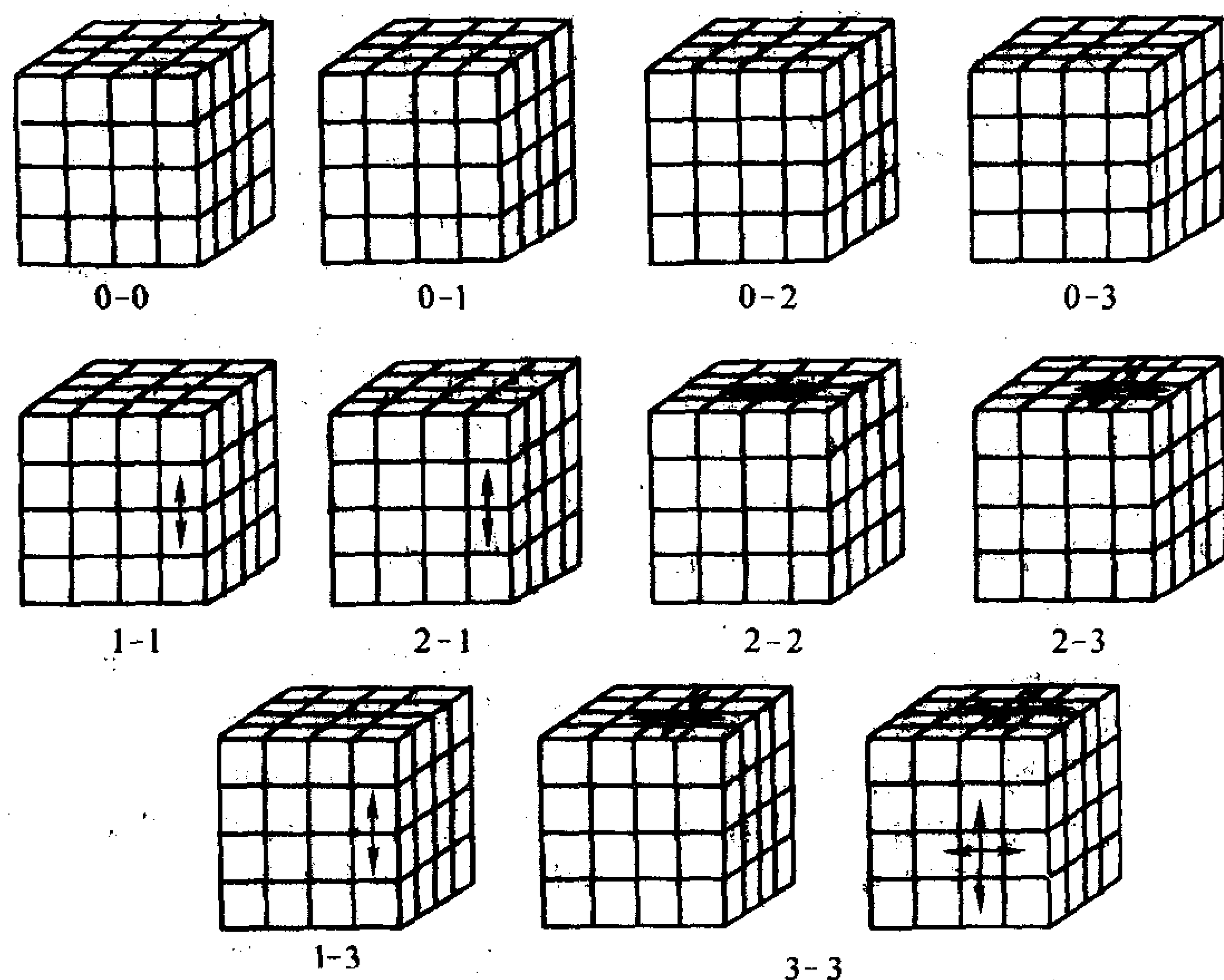


图 3.4-14 压电复合材料的 10 种连接方式

为了实际应用和器件小型化，一些混合连接类型和新连接类型的复合材料被开发出来，由这些新型混合模式的压电复合材料制成的换能器能同时发射和接收纵波和横波。

不同的连接类型中，陶瓷相和聚合物相的空间分布状态不同，会导致电场分布的差异，最终影响复合材料的介电性和压电性。对于串联 2-2 型，由于压电陶瓷与聚合物介电常数的悬殊，导致压电陶瓷片上的电场很小，而电极化强度和电畴的反转取向都随电场的增加而增加，所以串联2-2型的介电常数和压电常数都很小。并联 2-2 型和 1-3 型的介电常数随着陶瓷相的体积含量成线性增长。0-3 型则介于串联 2-2 型和 1-3 型之间。3-1 型和 3-2 型，由于聚合物在横方向的加入，使得在与极化轴方向相垂直的平面中的应力耦合减小，从而导致 g_{31} 和 g_{32} 减小，使 d_h 和 g_h 增加。

6.2 0-3 型压电复合材料

0-3 型是最简单的一种压电复合材料，是由不连续的陶瓷颗粒（0 维）分散于三维连通的聚合体基体中形成的。它有很大的适应性，以做成薄片、棒或线材，甚至可以模压成所需的各种复杂形状，但较难极化且性能易受各种工艺的影响。

在 0-3 型复合材料中，三维互连的高分子聚合物基体中分布着压电陶瓷颗粒。陶瓷颗粒不互连。0-3 复合材料的主要优点是制造工艺简单、易于成形、柔韧性好。可制造多种形状的材料，如大而均匀的弹性薄膜、挤压成形的棒和纤维、浇注成形的器件等。0-3 型复合材料还可用于大型器件的制造，而且由于聚合物的柔性，成形材料也具有良好的柔性，可以容易与各种较复杂的曲面配合。0-3 型复合材料的性能主要依赖于压电相、聚合物相以及制造工艺。

最先制造 0-3 型复合材料时，是用 PT 作掺杂颗粒，聚氨酯为基体，但复合材料的 d_{33} 值很小。Banno 等研制的由 $PbTiO_3$ 和氯丁二烯橡胶组成的系列弹性的压电复合材料 PR-305、304、305、306 和 307 表现出了一些进展。PR-305 和 307 的优值约为 5 000 × 10^{-15} m^2/N，对压力无依赖性；其他几种材料的优值为 5 000 × 10^{-15} m^2/N，对压力有依赖性。实验测得：颗粒尺寸和相对密度会影响 d_h，尺寸越大，d_h 越大。但使用大尺寸颗粒会造成气孔，会产生压力依赖性。这一结论适合相对密度为 93% ~ 96% 的材料。虽然小尺寸颗粒的材料的 d_h 值小，但因为小颗粒不易造成气孔，所以压力依赖性也小或几乎没有。

在 0-3 型压电复合材料中，由于压电陶瓷相主要以颗粒状呈弥散均匀分布，因此它的电场通路的连通性较差，压电应变系数 d 稍低，但由于 0-3 型压电复合材料的介电常数极低，因此它的压电电压系数仍然很高，比纯压电陶瓷好得多，并且它的柔顺性比压电陶瓷高数倍，所以其综合性能优于压电陶瓷。Gururaja 等认为 0-3 型压电复合材料极化困难，是因为压电填充相上的极化场强度远小于外加极化电场强度。一般在复合体系中加入导电相，如少量碳、锗等物质，以提高聚合物基体的电导率，从而改善极化性能。另外，也可以采用提高压电陶瓷相电阻率的办法来改善样品的极化性能。

制备 0-3 型复合材料的简单工艺流程为：混料-固化成形-上电极-极化。大部分 0-3 型压电复合材料采用热轧法和烧结法制得。以 0-3 型 PZT-PVDF 为例，按一定比例称取 PZT 和 PVDF 粉末，混合均匀后，在压力为 17.2 MPa、温度为 205 ~ 315℃ 范围内固化成形，脱膜后即得到了 0-3 型 PZT-PVDF 陶瓷/聚合物复合材料。尽管 0-3 型复合材料制备工艺简单，但陶瓷和聚合物相都很难得到完整的一致分布，特别是掺杂较多时。为提高 0-3 复合材料微观结构的一致性，减小空位的形成，Han 等发明了一种溶胶法。该法是将压电陶瓷粉末分散在稀释过的聚合物溶液中，让粉末表面附上一层聚合物胶体。再加入萃取剂使聚合物从溶液中析出，得到陶瓷粉末-聚合物的共沉淀物，通过成形模压，强化所得共沉淀物，便得到 0-3 型复合材料。目前较新的方法是通过燃烧溶胶-凝胶法所得陶瓷凝胶来获得精细的粉体，并能得到较均匀的微观结构和较少的空位。

6.3 1-3 型压电复合材料

这种连通型压电陶瓷/聚合物复合材料是指由一维的压电陶瓷柱平行地排列于聚合物当中而形成的压电复合材料。在 1-3 型压电陶瓷/聚合物复合材料中，由于聚合物柔顺性

远比压电陶瓷好，因此当1-3型压电陶瓷/聚合物复合材料受到机械力作用时，作用于聚合物相的应力将传递到压电陶瓷相，造成压电陶瓷相的应力放大。同时，由于聚合物相的介电常数极低，使得整个压电复合材料的介电常数大幅度地下降，综合以上两个原因，使压电复合材料压电电压系数较大幅度地提高，静水压灵敏度较大，柔顺性也得到了明显改善，从而使整个压电复合材料的综合性能得到很大提高。1-3型复合材料的制备工艺难度较大，主要是因为要保持陶瓷棒排列十分困难。

1-3型复合材料是由陶瓷柱排列在聚合物基体中得到的，性能良好，但成本较高。它最初是通过陶瓷柱排列于穿孔模具，再灌入高分子聚合物来制得。由于陶瓷柱极易断裂，因此此方法很难获得精密复合压电聚合物。从而出现了编制、脱模等工艺。制作1-3型复合材料的可行性方法主要有排列-浇注法和切割-填充法两种工艺。目前，较为流行的制备方法为切割-填充法，在极化后的陶瓷基体内切割一排沟槽后旋转90°，进行第二次切割，再将聚合物灌入空隙，待其固化后按所需厚度切下，可得到一系列间距和长径比不等的复合材料。排列-浇注法是将压电陶瓷棒事先在模板上插好，然后向其中浇注聚合物，固化后即得到了1-3型复合材料。

在1-3型复合材料中，由于聚合物具有较陶瓷高得多的泊松比，这就导致极化时，聚合物自身产生的应力阻碍外加应力的进一步传递，使得陶瓷所受应力较小，从而得不到所期望的压电性能。为了降低泊松比，提高压电性，Lynn设计了通过在基体中加入起泡剂或玻璃球引入气孔的办法，提高了材料的静水力学性质，从而较好地改善了其性能。但含有起泡剂的材料，压电系数会表现出一定的压力依赖性，有时也将这种材料称为1-3-0（0为第三相物质）型复合材料。

Kim等创造了一种制备1-3型PZT/环氧树脂复合压电材料的装备。在制备过程中，先选择黏性的环氧树脂如聚乙酸酯，把它做成不规则弯曲的层片。把这些层片按一定顺序黏结起来，使其成为蜂窝状基体。PZT采用直径为0.08~0.13 cm的PZT-5H陶瓷。复合材料中PZT含量可通过改变陶瓷棒的直径而改变。这种1-3型复合材料的制备方法增加了材料的机械强度，减小了材料的横向d_{31}，而且环氧树脂的柔性降低了聚合物的泊松比，增加了陶瓷上的应力。

6.4 3-0型压电复合材料

3-0型压电复合材料即在陶瓷基体中含有气孔或0维不连续的高分子。3-0型陶瓷空气复合物最先由Kann采用带状流延和陶瓷铺层技术制备出。试验时，将PZT陶瓷粉末、有机胶联剂和其他溶剂一起混合均匀后，流延成所需形状，然后干燥，制成厚度约34μm的薄层。然后将一定数量的薄层叠合在一起，设计成所需的形状。在一定温度和气氛下进行处理，即可制得压电性能理想的3-0型压电复合材料。

20世纪80年代后期，宾州大学发明了一种名为“月牙”形的3-0型PZT/空气复合材料。这种结构是把金属（黄铜）做成的小帽固定在PZT陶瓷片两端。金属帽可将微小的径向位移和振动转化为大的轴向位移和振动，因此能大大增加其输出功率。其中的压电相是加有电极的PZT陶瓷圆片，用热膨胀系数较小（15×10^{-6}/℃）的黄铜作金属帽。该结构的有效d_{33}值可高达4 000 pC/N，并与金属厚度成反比，随着PZT上电极面积的增加而增大。优值$d_h g_h$可达$50\ 000\times10^{-5}\ m^2$/N，这在水声换能器中是不多见的，从而进一步推动了压电材料的研究。

6.5 影响压电复合材料的因素

压电复合材料的性能不仅与材料的组成成分、各组分的比例有关，而且与两相材料的连通方式关系也很密切。在压电复合材料中，基体首先起连接相的作用，但它的各项性能参数直接影响复合材料的电学、力学性能。热塑性和极性较强的聚合物基体对复合材料的介电性和压电性的贡献大于热固性和极性较弱的聚合物基体。对于压电陶瓷-聚合物复合材料，由于聚合物的压电性较小，所以一般认为，复合材料的压电性主要由压电陶瓷产生，但最近报道：聚合物基体对复合材料的压电性是有贡献的，不能忽略基体对复合材料压电性的影响。对并联2-2型和1-3型来说，由于聚合物比陶瓷相柔韧，所以作用于聚合物的力转移到陶瓷相，而提高复合材料的优值，并且聚合物基体的杨氏模量越小、剪切模量越大，复合材料的压电性会越好。

在压电复合材料中，压电陶瓷相为功能体，所以它的含量是直接影响复合材料性能的重要因素。随着陶瓷相含量的增加，复合材料的介电常数、压电常数都会增加，只是不同连接类型复合材料的增加规律不同。一般随着陶瓷相含量的增加，Q_m也会增加，这是由于压电陶瓷相的机械损耗比聚合物小的缘故。随着陶瓷相含量的增加，声阻抗线性增加，这是因为复合材料的声速受聚合物的影响大而密度主要受压电陶瓷影响。

压电复合材料的介电性和压电性都随压电陶瓷含量的增加而增加，但是不同的连接类型有不同的变化规律。不同连接类型复合材料中的PZT空间分布是不同的：串联2-2型中PZT为薄片且与极化方向垂直；并联2-2型中PZT为薄片但与极化方向平行；1-3型中PZT为柱状，与极化方向平行；0-3型中的PZT呈颗粒，随机地分布在三维连接的聚合物基体中。由于PZT的空间分布不同，所以连接类型不同的复合材料中的PZT上的电场不同，串联2-2型最小，并联2-2型和1-3型最大，0-3型居于前两者之间，而电极化率和电畴反转取向程度都随电场的增加而增加。

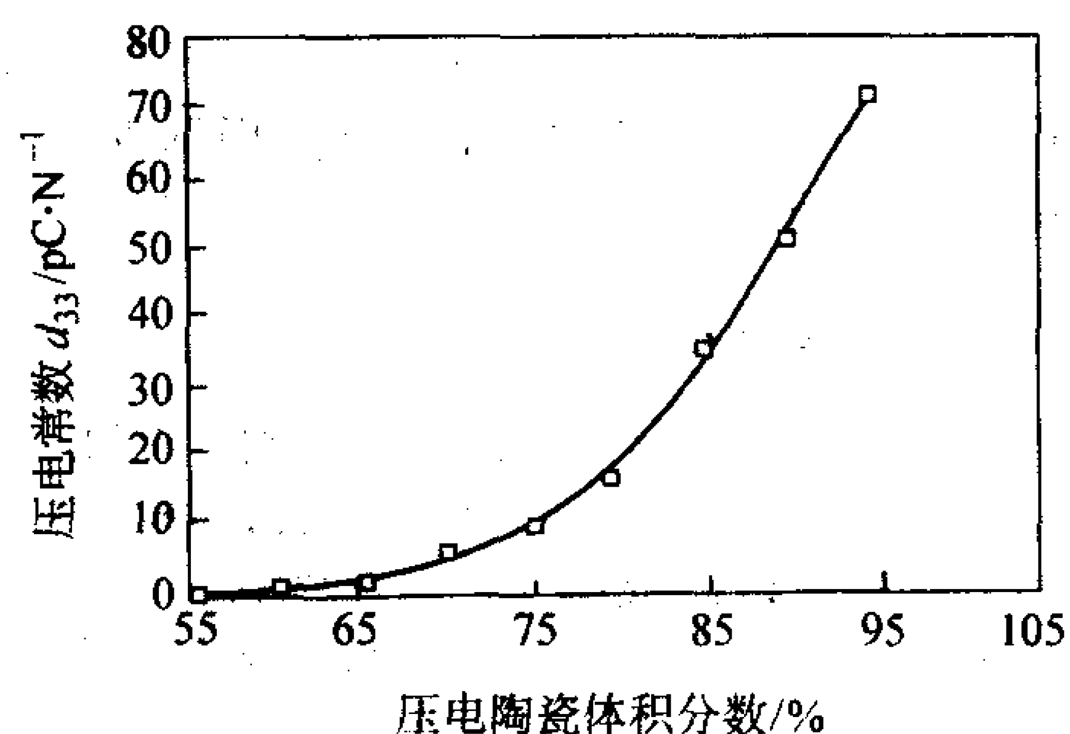


图3.4-15 陶瓷含量与压电常数d_{33}之间的关系

Tandon等制备了不同组分的一系列0-3型PZT-环氧树脂压电复合材料，测定了不同陶瓷体积分数与压电电压系数d_{33}的关系图，如图3.4-15所示。从该图可以看出，随着陶瓷材料含量的增大，压电常数d_{33}呈增大趋势。当陶瓷含量为50%时，压电常数d_{33}值开始变化缓慢，说明此时压电常数d_{33}受聚合物的影响较小；当陶瓷含量超过75%时，迅速增大，说明压电陶瓷含量对这种压电复合材料的压电性能影响较大。

复合材料界面的结构与性能对复合材料整体的性能影响很大，所以对复合材料界面的优化设计显得十分重要。界面相的模量应当介于功能体与基体之间，最好是梯度过渡。由于压电复合材料中存在力从聚合物到压电陶瓷的转移，所以陶瓷相与聚合物相的界面结合不能是刚性结合，这不利于力

的转移。解决刚性结合比较好的方法是运用两种模量不同的聚合物，高模量的聚合物直接与陶瓷相结合，而低模量的聚合物与高模量的聚合物直接结合，这相当于高模量的聚合物作为过渡层。选择较适合的聚合物相也能保证有较好的界面结合。当压电相与聚合物相不互相浸润时，有必要对压电相和聚合物进行预处理，比如用偶联剂。一般用黏性较好的高分子在固化成形时与压电相是能很好结合的。

人工极化是压电复合材料必不可少的工艺。未经极化的复合材料几乎没有压电性，经过人工极化后才具有压电性。人工极化就是在复合材料两端加一个足够高的直流电场，迫使复合材料内部的陶瓷发生电畴转向和聚合物发生极化定向排列。为使复合材料的剩余极化强度最大，选择合适的极化条件是至关重要的。

理论上，当外加电场场强超过矫顽场强 E_c 时，应该可以使大部分电畴转向和极化重排而完全极化，但往往在这样的电场作用下极化很长时间，虽然可得到一定的压电性，却不能说压电特性已得到了充分地发挥，为了使压电特性充分发挥出来，必须加电场至饱和场强，它的数值为矫顽场强 E_c 的 3～4 倍，因此，E_c 是极化时选择场强的下限，饱和场强则可以认为是极化时选择场强的上限。当外加电场超过矫顽场后，必须保持相当长的时间，才能得到一定程度的极化性能。在同样的极化电场和极化时间下，极化温度越高，电畴越易趋于定向排列，极化效果越好。在极化过程中，影响压电性能的因素是极化温度、极化场强和极化时间。对于不同的复合体系，其最佳极化工艺是不同的，一般通过实验来确定最佳极化条件。极化电场太高，会导致样品的击穿，太低，极化效果很差；极化温度太高，复合材料会变形，温度太低，极化过程缓慢；应该说极化时间越长越好，但时间太长，太费时。所以人工极化都是在合适的电场、温度和时间的条件下进行的。因此，要使压电复合材料具有理想的性能，必须选择合适的极化条件。

7 压电陶瓷及应用

压电陶瓷作为一种新兴的功能陶瓷材料，由于其高的压电活性、高的随意性以及容易将材料制作成各种各样的尺寸和形状，使得其在人们生活中的作用日益增大，应用日趋广泛，已深入到尖端技术及国民经济各个部门之中，成为不可缺少的材料之一。

压电陶瓷由于它的压电性及由压电性而引起的机电性能，可以用其作为电能和机械之间的换能器，其正压电效应可使陶瓷成为发电机，而逆压电效应又可以使陶瓷成为马达。

由于压电陶瓷器件种类繁多，应用范围广泛，目前很难使用一种简单方法来对其进行严格分类。如表 3.4-8 所示，对于压电陶瓷器件在不同的应用领域，进行了大致总结。

表 3.4-8 压电陶瓷器件的应用领域

应用领域	应 用 实 例
国防	水听器；声纳探测器；深度探测器；靶标；引信器件；电话；海底地层剖面仪；振铃；报警系统；用于飞机机翼的智能材料；热释电探测器；飞机导航信标定位器；用于电光、声光调制的光阀、光闸、光变频器、光偏转器和声开关等；用于雷达、电视显像管、阴极射线管、激光管的高压电源
工业	超声焊机；超声除油器；超声接触传感器；超声探测器；厚度量规；裂纹探测；地震传感器；水平指示器；超声钻孔；振子；地音探测器；延迟线；TV 和收音机谐振器；点火系统；风扇；继电器；喷墨印刷；激光频率补偿元件、显微加工设备及光角度、光程长的控制器；超声切割、焊接、清洗、搅拌、乳化及超声显示等频率高于 20 kHz 的超声器件
民用	加湿器；气体格栅点火器；电话；烟探测器；微波炉；珠宝清洗器；留声机拾音器；喇叭；香烟点火器；照明安全；音响设备；超声熔合；滑雪板减震器
汽车	驾驶盘平衡；无线电滤波器；座位系带蜂鸣器；外胎磨损指示器；气流、气囊传感器；燃料雾化；轮胎压力指示器；火花点火器；报警器；无匙门进入系统
计算机，电子	硬盘微驱动器；笔记本电脑变压器；光信息存储器、光记忆器；铁电显示器、声光显示器等
医用	超声白内障摘除；超声电疗；超声换能器；胰岛素泵；胎心音探测器；流量计；处理病人监视器；超声图像；雾化器

美国的压电陶瓷和聚合物工业，元件方面有大约 24 家制造商和供应商，另外有数百家压电器件生产厂家。虽然最大的用户一直是军用方面，例如声纳、声纳浮标和水听器等，但是现在工业和民用方面已处于领先地位。

随着工业自动设备的增加以及高级设备的民用化趋势，压电器件的应用在快速发展，医疗电子设备以及超声和传感器等都在大量涌现。与计算机有关领域中所出现的一些新市场有用于硬盘的微驱动器以及用于笔记本电脑的压电变压器等。目前，全球压电陶瓷销售额近 110 亿美元，美国压电陶瓷销售额约 15 亿美元。近年来，压电陶瓷产品向小型化发展且性能更加稳定，促使市场对压电陶瓷的需求量迅猛增长。

7.1 压电驱动器

压电材料可以将压强、振动等迅速转变为电信号，或将电信号转变为振动信号，也就是说压电材料在外电场的作用下可以产生微小变形，同时也可以将微小变形转变为电信号。而且新一代的压电材料还具有了条件反射和指令分析的能力。其特征和运转方式类似于人的神经系统，可执行类似于大脑的指令。

由于压电陶瓷具有把电能转变为机械能的能力，因此当应用系统通电给压电陶瓷时，使材料的自发偶极矩发生变化，从而使材料的尺寸发生改变，这种效应能产生 200～300 的微应变。据报道，88 层的压电陶瓷片做成的驱动器可在 20 ms 内产生 50 μm 的位移，响应速度之快是其他材料所无法比拟的，是高精度、高速驱动器所必需的材料，已应用在各种跟踪系统、自适应光学系统、机器人微定位器、磁头、喷墨打印机和扬声器等。

压电驱动机构是指利用压电元件的逆压电效应，将电能转换为机械能的新型驱动装置。由于其具有单位体积输出能量大、结构紧凑、形式多样、无电磁干扰、可控性好等特点，在机器人的动作器、精密机械、微小机械的驱动机构应用方面受到广泛重视。目前已有了采用行波马达调焦的相机和应用驻波马达驱动的手表及压电流体泵等产品问世，显示了较好的应用前景。

7.2 压电传感器

由于压电材料对于所加应力能产生可测量的电信号，因此在高智能材料系统中可用作传感器。PVDF压电陶瓷的压电性比石英高3~5倍，压电系数值更高，并且可以做得很薄，可贴在物体表面，非常适合作传感器。在机器人上作触觉传感器可感知温度、压力，采用不同模式可以识别边角、棱等几何特征。同时这种材料具有热释电效应，可用作温度传感器。

压电陶瓷制作用于各种检测仪和控制系统中的传感器，也得到广泛应用。例如利用压电效应产生直线振动质量的线动量代替角动量制成了压低陀螺，这种压电陀螺具有体积小、重量轻、可靠性高、固体组件不需要维修，且因无磨损部分而寿命长等优点。利用压电效应感知加速度变化，不仅可测量飞行物体的加速度，还可测量振动物体的加速度。它要求压电陶瓷具有高的压电电压常数 g 和压电应变常数 d、高的机械品质因数、大的横向弹性模量和较高的居里温度，以提高材料性能与时间和温度的稳定性。

压电式加速度传感器的压电元件一般由两块压电晶片组成。在压电晶片的两个表面上镀有电极，并引出引线。在压电晶片上放置一个质量块，质量块一般采用比较大的金属钨或高密度的合金制成。然后用一硬弹簧或螺栓、螺帽对质量块预加载荷，整个组件装在一个原基座的金属壳体中。为了隔离试件的任何应变传送到压电元件上去，避免产生假信号输出，所以一般要加厚基座或选用由刚度较大的材料来制造，壳体和基座的重量差不多占传感器重量的一半。

测量时，将传感器基座与试件刚性地固定在一起。当传感器受振动力作用时，由于基座和质量块的刚度相当大，而质量块的质量相对较小，可以认为质量块的惯性很小。因此质量块经受到与基座相同的运动，并受到与加速度方向相反的惯性力的作用。这样，质量块就有一正比于加速度的应变力作用在压电晶片上。由于压电晶片具有压电效应，因此在它的两个表面上就产生交变电荷，当加速度频率远低于传感器的固有频率时，传感器的输出电压与作用力成正比，亦即与试件的加速度成正比，输出电量由传感器输出端引出，输入到前置放大器后就可以用普通的测量仪器测试出试件的加速度；如果在放大器中加进适当的积分电路，就可以测试试件的振动速度或位移。

7.3 压电换能器

压电陶瓷换能器的特点是：致密度高、机械强度高、加工容易、适合大批量生产。经过一些容易实现的加工手段就可以制成任何给定的形状和几何尺寸。它们的化学性质不活泼，不易受化学侵蚀，不受湿汽和其他恶劣气候条件的影响。此外，这些陶瓷的机械定向和电学定向可与陶瓷的形状准确取向。这些定向是在“极化”过程中固定下来的，该过程使陶瓷出现压电特性。直流极化场的方向决定了机械和电学定向的方向。对极化后的压电陶瓷换能器可在各个方向或几个组合方向上展现压电响应特性。

适合于做作能器的压电陶瓷材料有三大类，第一类是用于机电和电声转换的陶瓷材料，这些压电陶瓷材料具有较高的机电耦合系数，在准静态下，若没有特宽和特窄的频率带宽要求，信号的幅度属于小到中等档次时，则可以用这类压电陶瓷材料。这类材料内有介电常数分别为（1 000~2 000）和（2 000~5 000）两类，介电常数较高的一类压电陶瓷材料居里温度和矫顽场都要比介电常数小的材料低，这样影响了它使用的温度和幅度范围。第二类材料为低 Q_m 值、宽带压电陶瓷材料。这类材料具有低 Q_m 值的特点，可以制成性能特别优良的超声换能器，在材料测试设备和超声分析设备上，这些材料的介电常数有的很高，在3 000左右，有的很低，在300左右，这些材料的阻抗能和所需的频率相匹配。第三类材料是大功率压电陶瓷材料和引燃引爆压电陶瓷材料，一般的压电陶瓷，由于电畴的运动（滞后效应）的损耗随电场的强度和机械应力的变大，其损耗也急剧增大，而且越来越显著，在大功率下，陶瓷会发热，甚至被烧毁，在大功率陶瓷中，由于加进了特殊的掺杂物，电畴运动相对稳定了，陶瓷片能在大功率下正常工作。

压电陶瓷换能器的主要形状如图3.4-16所示。

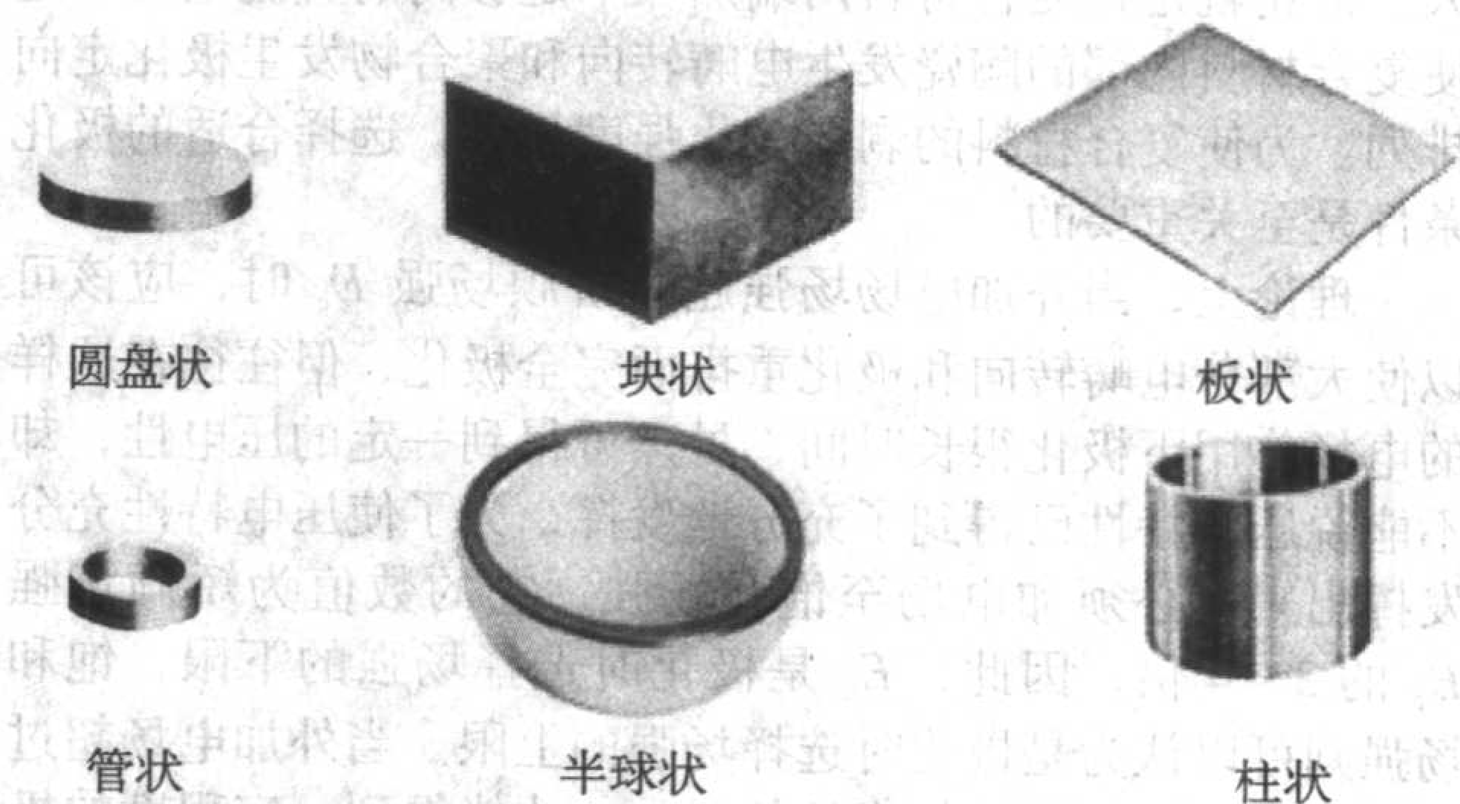


图3.4-16 各种压电陶瓷换能器的形状

压电陶瓷换能器广泛应用在数据处理、信息处理、通讯、声纳、陀螺、水声器、记步器、激光器、喷墨打印、超声清洗、超声焊接、报警以及燃气设备等行业和技术领域中。

水声换能器是压电陶瓷换能器的一项重要应用。由于电磁波在水中传播时衰减很大，雷达和无线电设备无法有效地完成水下观察、通讯和探测任务，因此借助于声波在水中的传播来实现上述目的。压电陶瓷水声换能器是利用压电陶瓷的正、逆压电效应发射声波或接受声波来完成水下观察，通信和探测工作。

压电陶瓷材料用于水声技术具有发射、接受和兼具发射接受三方面功能。对于发射换能器用的材料，要求压电陶瓷具有高的驱动特性，即在大功率在损耗小，承受功率密度大，各项参数的稳定性好，故一般采用“硬性”压电陶瓷，这种“硬性”材料振动时发出的功率很强，现代的水下声发射器已达兆瓦级功率。

对于接受换能器的压电陶瓷，要求材料具有高灵敏度和平坦的频率响应，即材料应有高的机电耦合系数、大的介电常数和高的压电响应以及低的老化特性等，故一般采用“软性”压电陶瓷，而对兼有发射和接受功能的换能器，则要求压电陶瓷兼顾上述两者性能，较多地采用添加Cr和Ni，或以等价金属离子置换二元和三元体系的压电陶瓷。

目前用压电陶瓷制成的水听器的接受灵敏度已达到比人耳还灵敏得多的水平。水声换能器的应用范围很广，目前已使用于：海洋地质调查、海洋地貌探测、制海图、道疏通及港务工程、底电缆及管道敷设工程、导航、海事救捞工程、指导海业生产（鱼群探测）以及海地和水中目标物的探测与识别等方面。在现代化的军舰和远洋航船上早就装备这种称为“声纳”的现代化电子设备。

压电超声换能器应用也十分广泛。它是利用压电陶瓷的逆压电效应，在高驱动电场下产生高强度的超声波，用这种压电振子来震荡液体，连细小深孔中的油污都能清除干净，这便是超声清洗装置的功能。以压电陶瓷产生的超声波为动力还被广泛应用，如超声乳化、超声焊接、超声打孔、超声粉碎等装置上的机电换能器等方面。这些压电陶瓷应有高机械强度、高矫顽电场、高机电耦合系数以及良好的时间和温

度稳定性。

超声医疗诊断技术是压电陶瓷超声换能器另一成功应用，由于超声波是高频声波，和前面所讲的声波在水中传播一样，用压电陶瓷制成的超声波发生探头发出的超声波在人体内传输，遇到病灶能发射回来被压电陶瓷传感器接收，并在荧光屏上显示出来，计算声波传输时间，就能确定病灶的方位及大小。由于超声波在人体内传输无损人体组织，故得到广泛应用。目前各大医院使用的"超声心动仪"诊断设备也基于上述原理。此外还有超声波测距仪、超声波液面计、测量技术器、电视机遥控器等。这类压电陶瓷的性能要求根据具体仪器而定，有的要求高的接收灵敏度及中等发射性能，有的两者兼求，要么选用"软性"或"硬性"压电陶瓷材料。

7.4 压电变压器

利用压电陶瓷的正压电效应，可以简单地将机械能转化为电能，产生高电压，这种高电压发生器是压电陶瓷最早开拓的应用之一，例如压电点火器、引爆引燃、煤气灶点火器和打火机、压电开关和小型电源等。在这些装置中，要求压电陶瓷有较大的压电电压常数、较大的纵向机电耦合系数和较大的介电常数、较高的机械强度及较好的稳定性等。与传统电磁变压器在结构、使用材料和升压原理等方面截然不同的新型变压器件，以代替传统的铁芯或磁芯变压器。体积小，重量轻，结构简单。

另外是作为压电变压器，多用于小功率仪表产生高压电小电流。压电变压器一般由驱动部分（施加交流电场以产生振动）和发电部分（机械能转变为电能）构成。当一定频率的交流电场施加在驱动部分时，由逆压电效应产生机械形变并由此引起机械谐振，并沿压电陶瓷的一定方向传播，这一机械谐振又通过正压电效应使压电陶瓷的发电部分端面聚集大量束缚电荷，束缚电荷越多，吸引空间电荷也越多，从而在发电部分端面的电极上获得相当高的电压输出。

压电变压器被广泛应用于军事，即利用其输出电极引线尖端放电引爆高压雷管。民用方面如高压电击棒、高压防盗设备、空气清新器、臭氧发生高压静电喷涂、氦-氖和小型二氧化碳激光器、小型X射线机、雷达、复印机、台式电脑显示器和笔记本电脑背光电源。NEC公司村田制作所先后在市场上推出用压电变压器制成的LCD背光电源、数字摄像机、移动电话、PDA和笔记本电脑。京都技术研究所开发的效率高达90%，包含驱动电路在内仅重1.78 g的第三代手机背景驱动电源，Tamura公司的HBL系列产品等。

压电变压器今后将向高功率、高效率、高可靠性的方向发展，目前还需要对各种成分的压电陶瓷的高功率特性进行研究，建立完整的压电变压器设计方法以及建立叠层压电变压器电特性估计的方法等。

7.5 压电滤波器

压电滤波器的主要功能是确定或限制电路的工作频率。压电陶瓷滤波器利用压电陶瓷的谐振效应，在线路中分割频率，只允许某一频段通过，其余频段受阻。其工作原理大致是这样：在交变电场下，压电振子产生机械振动，当外电场频率增加到某一值时，振子的阻抗最小，输出电流最大，此时的频率称为最小阻抗频率；当频率升高到另一值时，振子阻抗最大，输出电流最小，此时的频率称为最大阻抗频率。压电振子对最小阻抗频率附近的信号衰减很小，而对最大阻抗频率附近的信号衰减很大，从而起到滤波作用。压电陶瓷滤波器使用的频率范围30~300 kHz低频到30~300 MHz高频。在低频范围的应用有调频立体收音机的多重解调器中的谐振器；中频陶瓷滤波器用于调幅收音机的中频滤波器；高频滤波器用作电视机上声响中频滤波器。此外，压电陶瓷滤波器还可用作通信机的梯形滤波器、调频接收机用中频滤波器、调频立体声用表面波滤波器、图像中频段用表面波滤波器等。

对制作压电滤波器的压电陶瓷，首先要求频率随温度和时间的稳定性应相当好，同时机械品质因数要大，介点常数和机电耦合系数的调节范围宽，材料致密，可加工成薄片，能在高频下使用等。

7.6 压电声表面波振荡器

声表面波（Surface Acoustic Wave，SAW）就是在压电基片材料表面产生和传播，且振幅随深入基片材料的深度增加而迅速减少的弹性波。SAW滤波器的主要特点是：设计灵活性大、模拟/数字兼容、频率选择性优良、输入输出阻抗误差小、传输损耗小、抗电磁干扰性能好、可靠性高、制作的器件体积小、重量轻，且能实现多种复杂的功能。SAW滤波器的特征和优点，适应了现代通信系统设备及便携式电话轻薄短小化和高频化、数字化、高性能、高可靠等方面的要求。虽然声表面波振荡器问世才40年，但是在军用和民用的各种无线电电子系统中的应用已经显示出了它的前景及市场潜力。

1）波振荡器作为低噪声微波频率源用在雷达、导航、卫星通信、仪器制造等。英国皇家雷达与信号技术公司已经将声表面波振荡器成功用于雷达桅杆天线中作本振源。1978年，Sehler等报道了用于二次雷达系统的声表面波振荡器，其工作频率为515 MHz和545 MHz，经两次倍频后输出1 030 MHz和1 090 MHz。1981年，Lao等报道了用于导航接收机的声表面波振荡器，其工作频率为375 MHz，短期频率稳定度为（1~2）$\times 10^{-10}$/s，老化率为3×10^{-8}/d，加速度灵敏度为5×10^{-9}/g，尺寸为46 mm×46 mm×17 mm。1983年汤姆逊公司的Sullivan等介绍了卫星用精密L波段声表面波振荡器，其工作频率为740 MHz，100 s时间内平均短期频率稳定度为2×10^{-10}，老化率为4.5×10^{-6}/d，尺寸为61 mm^3。近年来，国内在雷达、导航、卫星通信和电子对抗等电子系统中亦采用了所研制、生产的声表面波振荡器产品。

2）声表面波振荡器作为压控、调频振荡器在遥控，遥测，电子对抗，卫星通信中的调制解调器，光纤通信中的时钟提取以及移动电台包括汽车无线电话机中得到了应用。在卫星通信中，声表面波压控制振荡器用于数字信号的相干解调器，稳定性好，噪声小，压控范围又比石英晶体振荡器宽，压控灵敏度高，因此，声表面波压控振荡器最适合在此种器件中应用。在遥控遥测系统中，声表面波压控振荡器主要用于应答机的锁相环路，成为应答机的重要器件之一。在移动电台，包括汽车无线电话机等无线电设备中，声表面波调频（压控）振荡器分别可以作为UHF频段的调频发射机的信号源，或用于本振源以便覆盖几十个信道。

近年来，在微功率短距离无线电设备中，声表面波振荡器通常用作脉冲振幅键控的发射机，主要用于近距离的遥控、遥测、防盗报警和信息传输系统。

3）振荡器在电视系统中的应用　在卫星地面接收站里，声表面波振荡器可以用作第二本振源，进行频道选择。在共用天线的闭路电视系统中，声表面波振荡器用来作全电视信号调制器的本振源和增补频道的本振源。

4）以声表面波振荡器为基础的传感器　以声表面波振荡器为基础的传感器主要有力学传感器和化学传感器，还有物理学传感和电学、生物医学传感器。主要有压力传感器、温度传感器、湿度传感器、速度和加速度传感器、电压传感器、水蒸气传感器、可燃气体传感器、有害气体传感器、味觉传感器和气味传感器。

这种传感器最大的优点在于可以把被测的量直接用数字信号输出，便于计算机连网进行适时数据处理和控制，并且还可以实现被测量的无线传输。

目前，研究人员正在寻求新的声波传播模式，使声表面波频率控制元件的插入损耗减小，使声表面波振荡器电路简化、尺寸小、元件少、可靠性高，其中在水晶基片上传播的声表面横波（STW）已被证实在 GHz 级上具有优良的性能。并设法通过工艺设备的改进、工艺技术的提高，以使声表面波振荡器的工作频率达到 6~8 GHz，甚至更高。

编写：林元华（清华大学）
南策文（清华大学）

第5章　半导体及其敏感陶瓷

1　热敏电阻陶瓷

1.1　热敏电阻瓷的分类及命名

（1）热敏电阻瓷的分类

在种类繁多的敏感组件中，热敏电阻瓷应用最广。热敏电阻在20世纪30年代就已问世，用作电路温度补偿组件。以后相继发现了用金属氧化物制成的半导体陶瓷热敏电阻，有很大的负温度系数（NTC）；以氧化钒为主体的玻璃敏电阻，硅、锗单晶；用 V_2O_5、P_2O_5、SiO_2、BaO、SrO、CaO 等氧化物合成的临界热敏电阻（CTR）和以钛酸钡为主体的正温度系数（PTC）热敏电阻。近年来，随着硅组件平面工艺的成熟与集成技术的发展，出现了碳化硅单晶、碳化硅薄膜热敏电阻等。热敏电阻瓷的分类见表3.5-1。

表3.5-1　热敏电阻瓷的分类

分类的依据	种类名称	主要特征
按电阻-温度特性分类	负温度系数热敏电阻（如图3.5-1曲线1）	在工作温度范围内，电阻值随着温度的增加而减小
	临界温度系数热敏电阻（如图3.5-1曲线2）	温度超过临界温度后，电阻值急剧下降
	正温度系数热敏电阻（如图3.5-1曲线3）	温度超过居里点时，电阻值急剧增大，其温度系数可达+10～60%/℃以上
	缓变型正温度系数热敏电阻（如图3.5-1曲线4）	其电阻的温度系数在+0.5～8%/℃之间
按应用特性分类	测温、控温、温度补偿 稳压和功率测量控制 气压和流量测量控制	利用电阻-温度特性 利用伏-安特性的非线性 利用耗散系数随着环境状态不同而变化
按结构形式分类	直热式	由电阻本身通过电流发热
	旁热式	利用外加电源产生热量加热热敏电阻

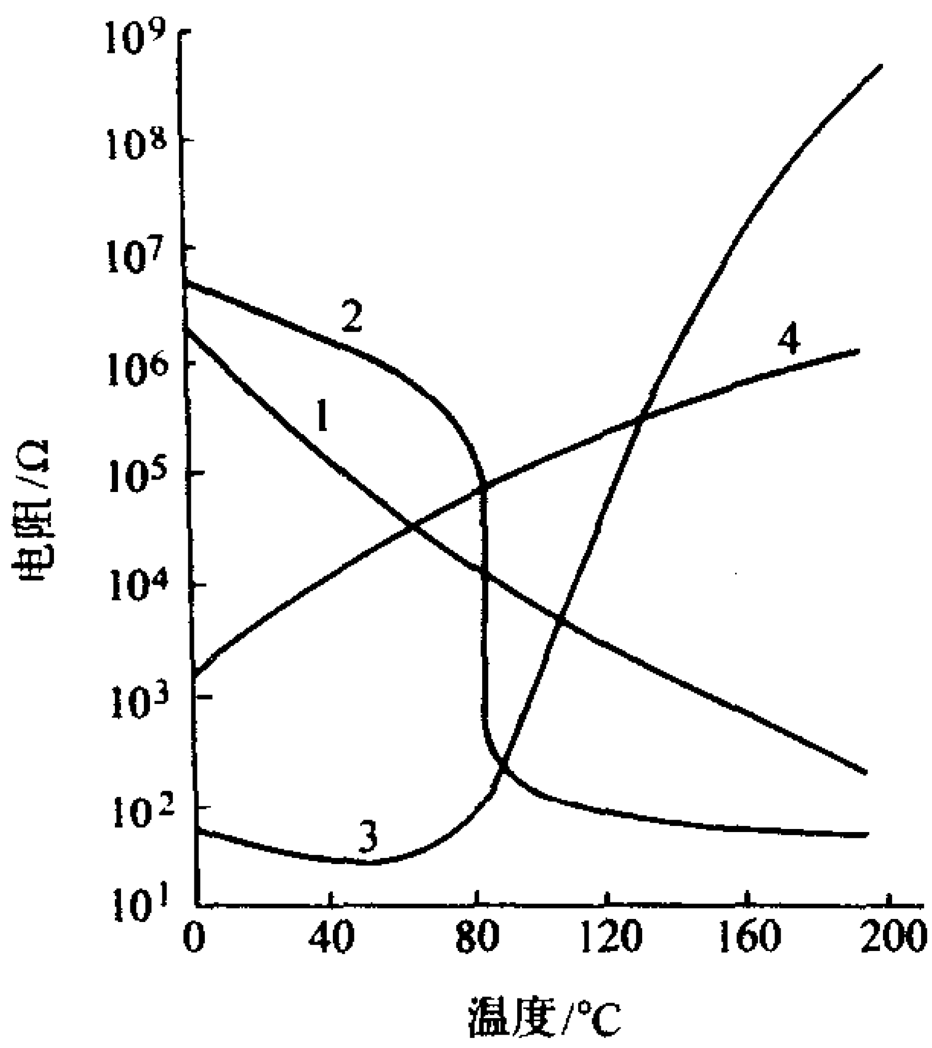


图3.5-1　几种不同类型热敏电阻的温度特性曲线

1—NTC曲线；2—CTR曲线；
3—开关型PTC曲线；4—缓变型PTC曲线

（2）热敏电阻器的命名

根据我国部颁标准，正温度系数热敏电阻器和负温度系数热敏电阻器的型号命名分别见表3.5-2和表3.5-3。

表3.5-2　正温度系数热敏电阻器型号命名方法

主称		类别		用途或特征		命名全称
符号	意义	符号	意义	符号	意义	
M	敏感元件	Z	正温度系数热敏电阻器	1	普通用	普通型正温度系数热敏电阻器
				2		
				3		
				4		
				5	测温用	测温型正温度系数热敏电阻器
				6	控温用	控温型正温度系数热敏电阻器
				7	消磁用	消磁用正温度系数热敏电阻器
				8		
				9	恒温用	恒温型正温度系数热敏电阻器
				0		

注：表中的普通是指工作温度在−55～315℃范围内，没有特殊的技术和结构要求者。

1.2　热敏电阻瓷的基本特性

（1）电阻-温度特性

电阻与温度的关系是热敏电阻最基本的特性，可用式（3.5-1）表示：

$$\rho_T = \rho_\infty e^{(\Delta E/2KT)} \qquad (3.5\text{-}1)$$

式中，ρ_T 为温度 T 时材料的电阻率；ρ_∞ 为 T=∞时电阻率；ΔE 为活化能；K 为玻尔兹曼常数；T 为绝对温度。

通常我们令式中的 $\Delta E/2K=B$，B 即称为材料常数，是热敏电阻材料的特征参数。

另外，可定义：

$$\alpha_T = \frac{1}{\rho_T} \times \frac{d\rho_T}{dT} \qquad (3.5\text{-}2)$$

式中，α_T 为电阻温度系数，是温度的函数。

1）NTC热敏电阻的温度特性　由式（3.5-2）容易得到：

$$R_T = R_a e^{B_n(1/T-1/T_a)} \qquad (3.5\text{-}3)$$

$$B_n = \frac{\ln R_T - \ln R_a}{1/T - 1/T_a} = \frac{2.302\,(\lg R_T - \lg R_a)}{(1/T - 1/T_a)} \qquad (3.5\text{-}4)$$

式中，R_T 为 T 温度时的电阻值；R_a 为标准温度（T_a）时的电阻值，通常 $T_a=25$℃；B_n 为NTC热敏电阻的材料常数。

表 3.5-3 负温度热敏电阻器命名方法

主称		类别		用途或特征		命名全称
符号	意义	符号	意义	符号	意义	
M	敏感元件	F	负温度系数热敏电阻器	1	普通用	普通型负温度系数热敏电阻器
				2	稳压用	稳压型负温度系数热敏电阻器
				3	微波测量用	微波功率测量型负温度系数热敏电阻器
				4	旁热式	旁热式负温度系数热敏电阻器
				5	测温用	测温型负温度系数热敏电阻器
				6	控温用	控温型负温度系数热敏电阻器
				7		
				8	线性型	线性型负温度系数热敏电阻器
				9		
				0	特殊用	特殊型负温度系数热敏电阻器

注：表中的普通是指工作温度在 -55 ~ +315℃范围内，没有特殊的技术和结构要求者。

同样可得到：

$$\alpha_{T_n} = -B_n/T^2 \tag{3.5-5}$$

式中，α_{T_n} 为 NTC 热敏电阻的温度系数。

由 B 的定义式计算的值比较符合单晶材料制成的热敏电阻。许多陶瓷材料，由于掺杂化合物的影响，往往有复杂的能带结构，B_n 值往往随温度略有变化。还应注意，B_n 随着材料成分、配比、烧结温度、烧结气氛等变化而不同。

2）PTC 热敏电阻的温度特性　实验证明，PTC 热敏电阻在工作温度范围内，其温度特性可近似表示为：

$$R_T = R_a e^{B_p(T-T_a)} \tag{3.5-6}$$

$$B_p = \frac{\ln R_T - \ln R_a}{(T-T_a)} = \frac{2.302(\lg R_T - \lg R_a)}{(T-T_a)} \tag{3.5-7}$$

式中，T_a 和 T 为在 PTC 温度范围内较低的温度点和较高的温度点；R_a 和 R_T 为 T_a 和 T 时的电阻值；B_p 为 PTC 热敏电阻的材料常数。

各参数的意义表示在图 3.5-2 中。

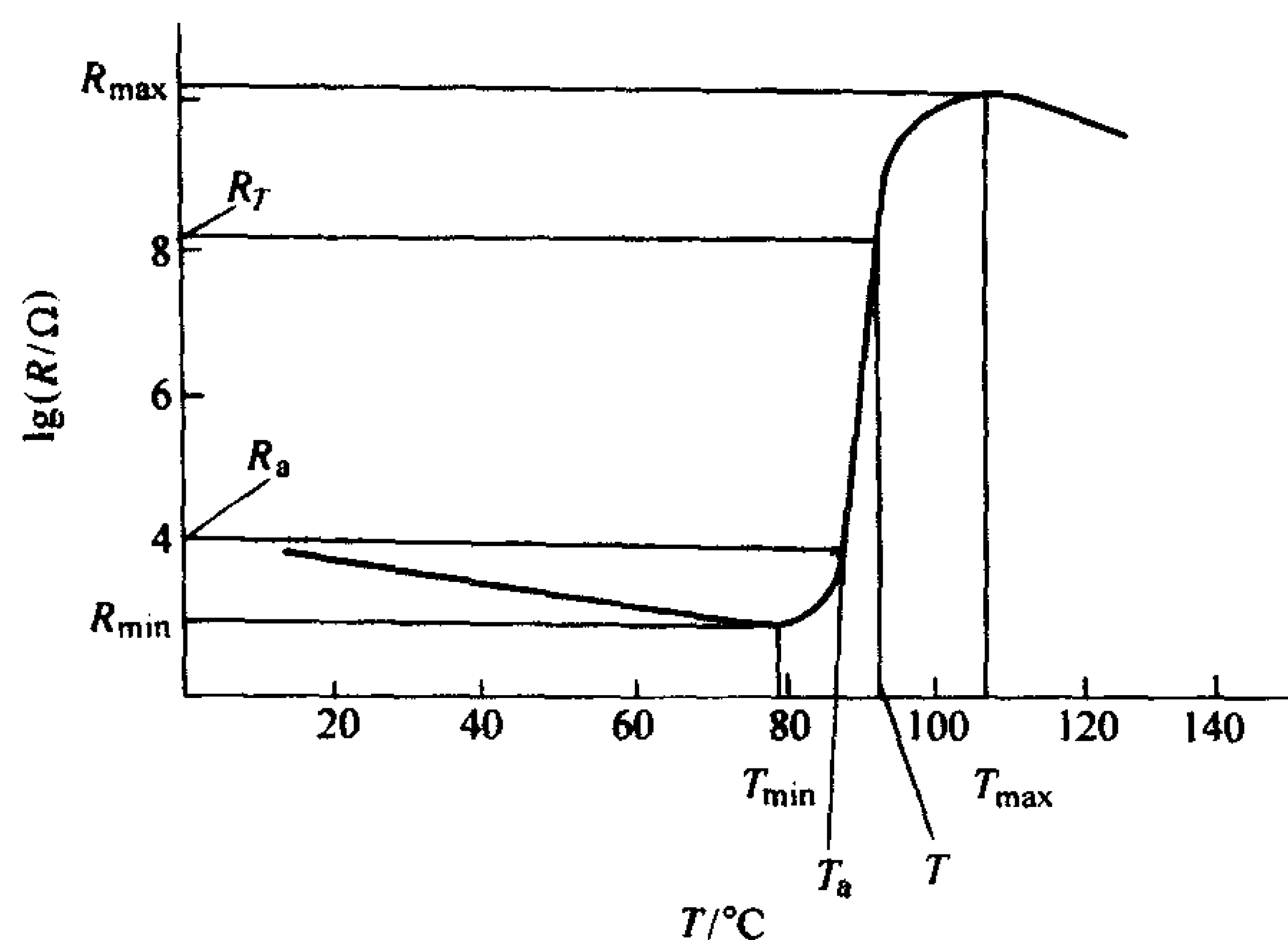


图 3.5-2 PTC 热敏电阻材料的电阻随温度变化示意图

同样可得 $\alpha_{T_p} = B_p$。不同 PTC 热敏材料的 B_p 也有很大的差别，因而有缓变型材料和开关型材料的区别。另外，B_p 和制造工艺条件如原料、制粉及烧成工艺，测量时选取的 T_a 和 T 的值有一定关系。

（2）伏安特性

热敏电阻的伏安特性即电流－电压特性，简写为 $U-I$ 特性。它表示在热敏电阻两端施加的电压和通过热敏电阻的电流在热敏电阻与周围介质达到热平衡时，即加在热敏电阻上的电功率与耗散功率相等时的相互关系。

1）NTC 热敏电阻的 $U-I$ 特性　如图 3.5-3 所示。纵轴为在热敏电阻两端施加的电压 U(V)，横轴为通过热敏电阻的电流 I（mA)。在曲线开始的 Oa 段，U 与 I 保持线性关系，故称线性区。

图 3.5-3 中曲线 ab 段，曲线表现出非线性。此时，$\mathrm{d}U/\mathrm{d}I = \tan\alpha = 0$ 即微分电阻 $\tan\alpha$ 为 0。

曲线 bcd 段，$\mathrm{d}U/\mathrm{d}I < 0$，称负阻区。由曲线上定义，$\tan\beta$ 为静态电阻。

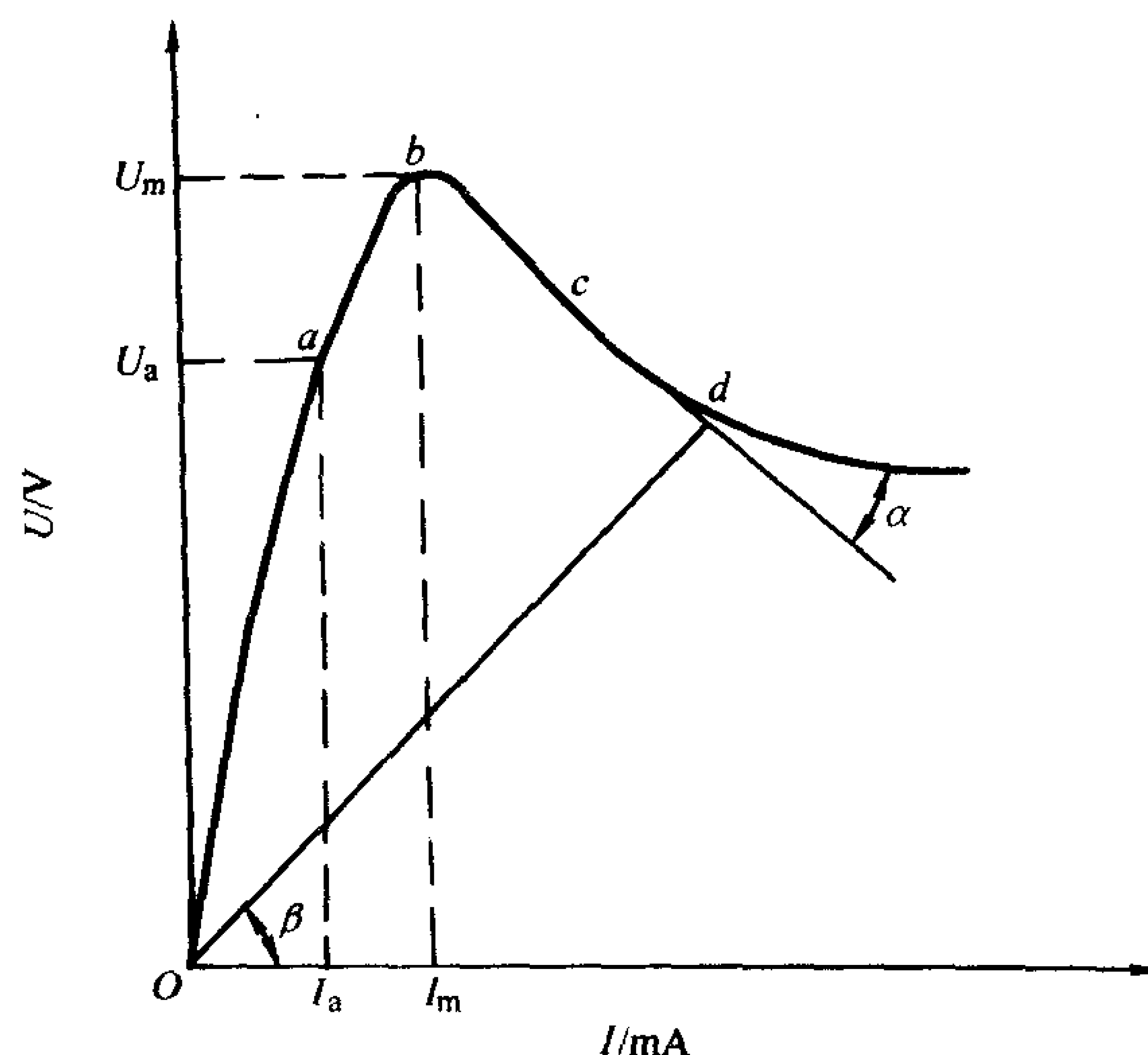


图 3.5-3 NTC 热敏电阻的 $U-I$ 特性曲线

2）PTC 热敏电阻的 $U-I$ 特性　如图 3.5-4 所示。曲线 Oa 段为直线，为线性区，其斜率为热敏电阻在环境温度下的电阻值。当通过热敏电阻的电流增大、阻体温度超过环境测试时，电阻增大，曲线开始弯曲，如 ab 段。当电压继续增大，由于温升引起电阻的增加很快，使电流减小，曲线斜率由正变负值，即曲线 bc 段。

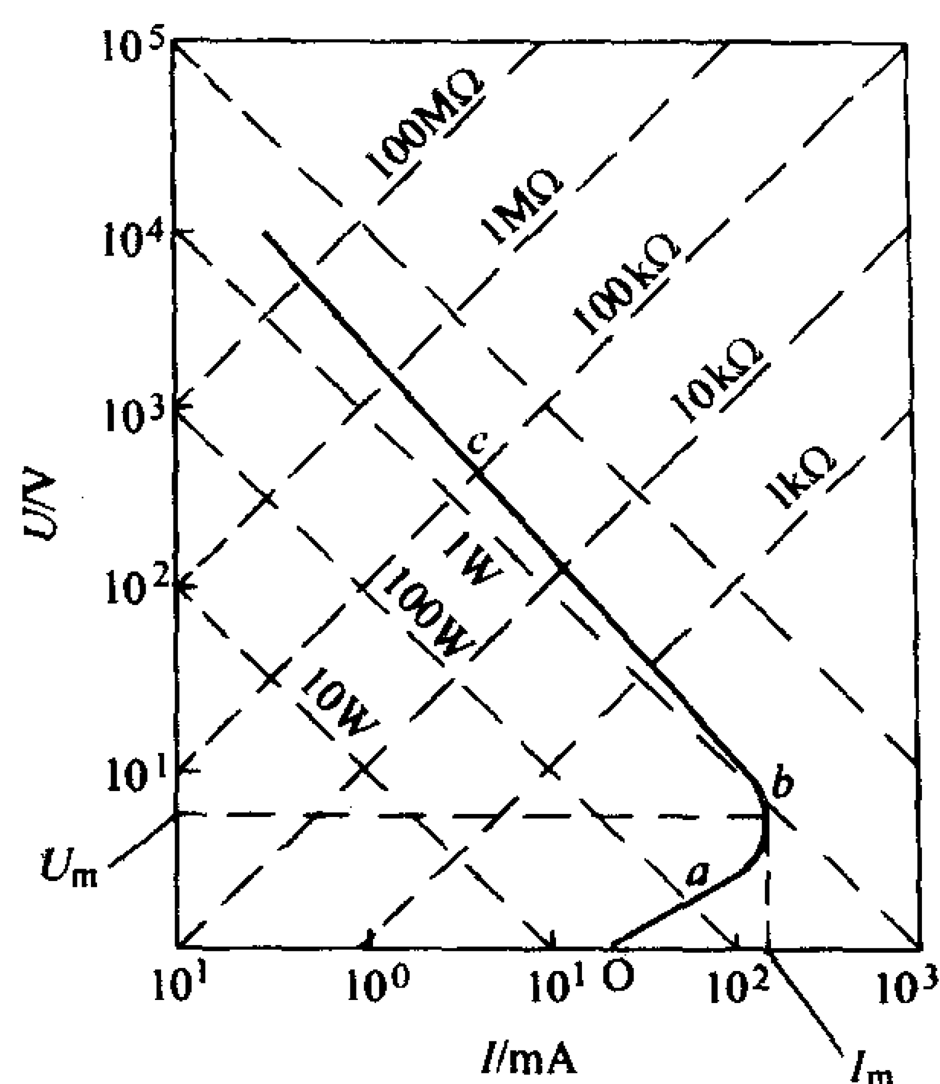


图 3.5-4 PTC 热敏电阻的 $U-I$ 特性曲线

（3）动态特性

反映热敏电阻对环境温度变化的响应速度，即对热的敏感程度，常用时间常数表示，其值从几毫秒到几十分钟。

热敏电阻的时间常数等于在零功率测试条件下，即在将自热忽略即自热极小的条件下，当温度突变时，从起始温度

T_s 变至最终温度 T_0，温差 $T_s - T_0$ 的 63.2%所需要的时间。

τ 的大小表明热敏电阻对快速变化的信号响应的速度。为了获得 τ 小的热敏电阻，应尽可能减小材料的热容量、元件的体积。通常薄膜状元件的散热情况良好，τ 很小，仅几微秒。

1.3 陶瓷热敏电阻材料

（1）PTC 电阻材料

1）制作原理　此处主要讨论 $BaTiO_3$ 及以 $BaTiO_3$ 为基的固溶体材料。$BaTiO_3$ 在室温下的电阻率为 $10^{12}\ \Omega\cdot cm$，为绝缘体，不具有 PTC 的电阻特性。将 $BaTiO_3$ 的室温电阻率降到 $10^3\ \Omega\cdot cm$ 以下，使其成为半导体的过程称为半导化。$BaTiO_3$ 的半导化有以下两种方法。

① 强制还原法　在真空、惰性气体或还原性气体中加热 $BaTiO_3$，由于失氧，$BaTiO_3$ 内产生氧缺位，为了保持电中性，部分 Ti^{4+} 将俘获电子成为 Ti^{3+}。在强制还原以后，需要在氧化气氛下重新热处理，才能得到较好的 PTC 特性，电阻率为 $10^0 \sim 10^3\ \Omega\cdot cm$。

② 施主掺杂法　该法也称原子价控制法。如果用离子半径与 Ba^{2+} 相近的三价离子（如 La^{3+}、Ce^{3+}、Nd^{3+}、Ga^{3+}、Sm^{3+}、Dy^{3+}、Y^{3+}、Bi^{3+}、Sb^{3+}）等置换 Ba^{3+}，或者用离子半径与 Ti^{4+} 相近的五价离子（如 Ta^{5+}、Nb^{5+}、Sb^{5+} 等）置换 Ti^{4+}，采用普通陶瓷工艺，即能获得室温电阻率为 $10^2 \sim 10^3\ \Omega\cdot cm$的 n 型 $BaTiO_3$ 半导体。

五价离子掺杂浓度对 $BaTiO_3$ 的电阻率影响很大。一般情况下，电阻率随掺杂浓度的增加而降低，达到某一浓度时电阻率降至最低值，继续增加浓度，电阻率则迅速提高，甚至变成绝缘体。电阻率降至最低点的掺杂浓度为 Nd0.05%（质量分数），Ce、La、Nb0.2% ~ 0.3%（质量分数），Y0.35%（质量分数）。

2）配方实例　典型的 PTC 热敏电阻的配方如下。

主成分：$(Ba_{0.93}Pb_{0.03}Ca_{0.04})TiO_3 + 0.001Nb_2O_5 + 0.01TiO_2$（先预烧）。

辅助成分：0.06%(摩尔分数)Sb_2O_3 + 0.04%(摩尔分数)MnO_2 + 0.5%(摩尔分数)SiO_2 + 0.167%(摩尔分数)Al_2O_3 + 0.1%(摩尔分数)Li_2CO_3。

热敏电阻瓷中各成分的作用见表 3.5-4。

表 3.5-4　热敏电阻瓷中各成分的作用

成分	作用	
Pb	移动居里点，移向高温	
Ca	限制晶粒长大	
Sb_2O_3	抑制晶粒长大	
MnO_2	使电阻率大幅度增加	
SiO_2	含量 0.5%（摩尔分数）	三者构成烧结助剂，其作用为：①降低烧结温度；②抑制晶粒生长；③抑制有害杂质的作用
Al_2O_3	含量 0.167%（摩尔分数）	
TiO_2	过量 0.01%（摩尔分数）	
Li_2CO_3	含量 0.1%（摩尔分数），温度系数达最大值 22%/℃	

3）PTC 陶瓷的制造工艺　PTC 陶瓷的典型生产工艺流程如下：原料［$BaCO_3$、TiO_2、$SrCO_3$、Nb_2O_5（Ta_2O_5）］－称料、湿混、球磨、烘干、过筛。——原料煅烧（1 100 ~ 1 200℃）、粉碎过筛，加入辅料 SiO_2、Li_2CO_3、Al_2O_3（MnO_2）、Sb_2O_3 湿混，球磨，烘干、过筛－成型，烧成，化学镀镍，热处理，焊引线测量，包封，打印。测试分档，成品。

PTC 陶瓷的制造工艺要点如下。

① $BaTiO_3$ 烧块质量　Ba/Ti 化学计量偏离率对电阻率的影响如图 3.5-5 所示。图中 x 由下式计算：$(Ba_{0.998}Ce_{0.002})TiO_3 \pm xTiO_2$。表明 TiO_2 微过量对稳定室温电阻率有利。

② 粉料颗粒度　粉料颗粒度对阻温特性的影响较大，如图 3.5-6 所示。

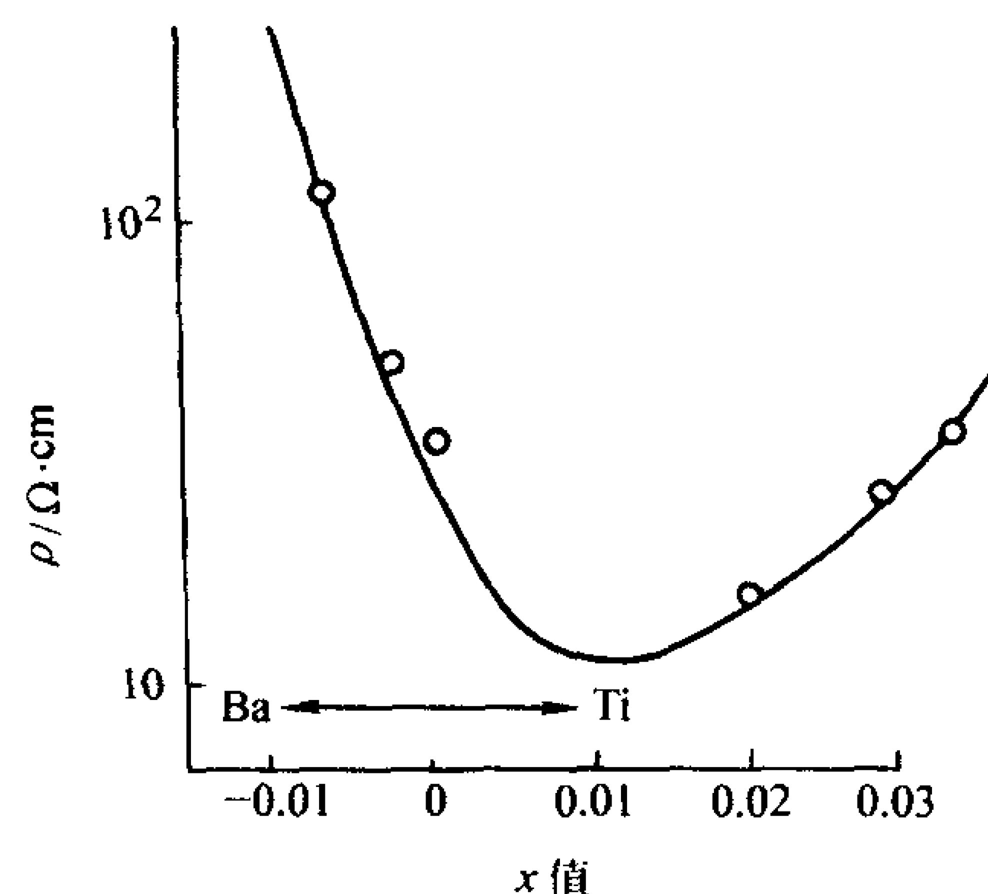


图 3.5-5　化学计量偏离率 x 与室温电阻率的关系

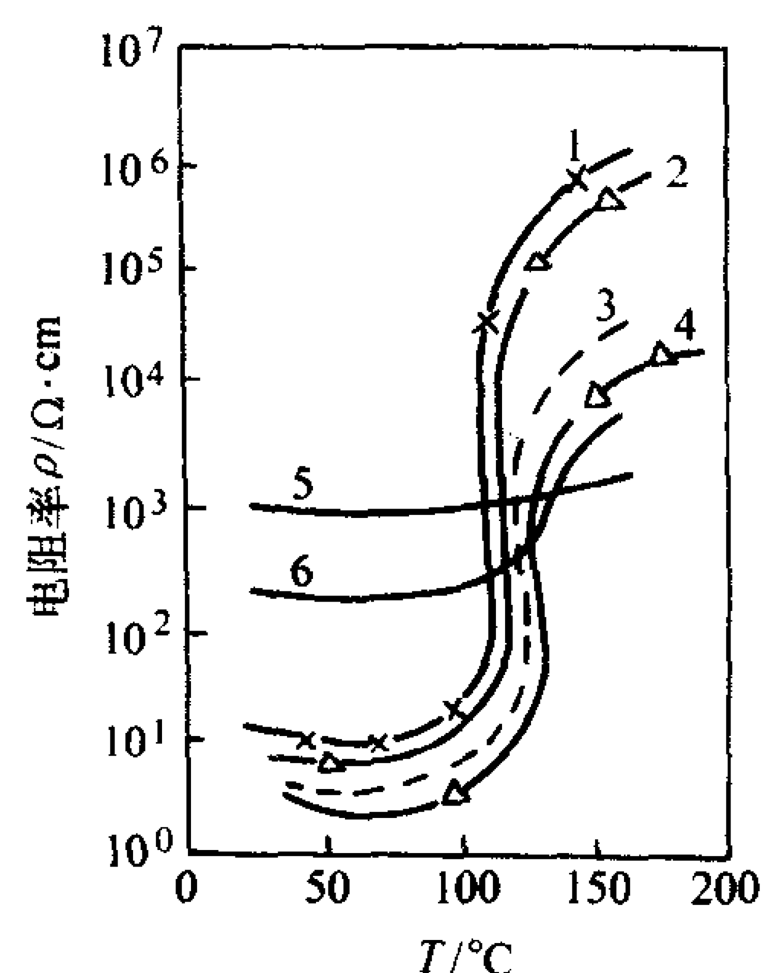


图 3.5-6　粉料颗粒度与 PTC 阻温特性的关系

1—15 ~ 20 μm；2—10 ~ 15 μm；3—6 ~ 10 μm；4—3 ~ 6 μm；5—20 μm 以上；6—3 μm 以下

③ 烧成温度　烧成温度对晶粒尺寸 GS、室温电阻率 ρ、电阻温度系数 α 的影响如图 3.5-7 所示。烧成温度在 1 340 ~ 1 350℃较好。典型的烧成曲线如图 3.5-8 所示。

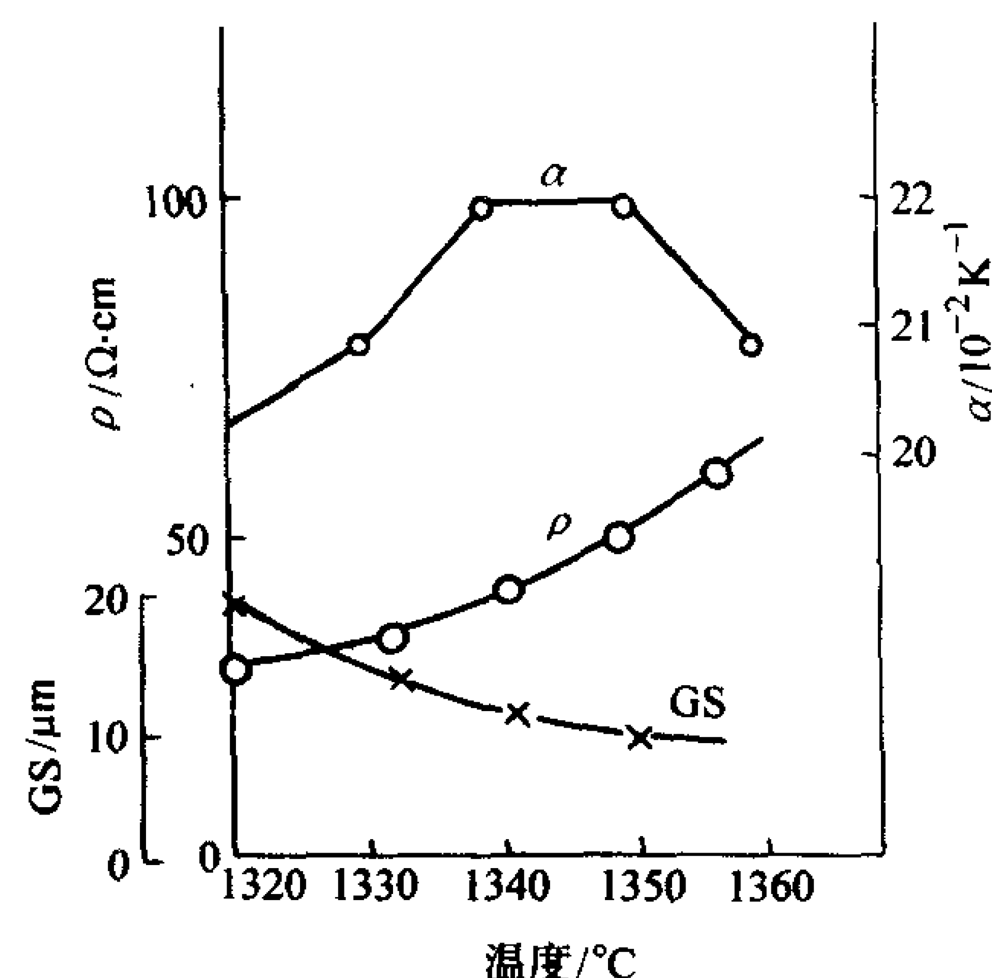


图 3.5-7　烧成温度改变对 ρ、α 及粒径的变化

④ 保温时间　保温时间对室温电阻率 ρ 和阻温特性的影响如图 3.5-9 和图 3.5-10 所示。

⑤ 冷却速度和冷却气氛　冷却速度对阻温特性的影响（见图 3.5-11）。适当缓慢地冷却使室温电阻率 ρ 略有增加，

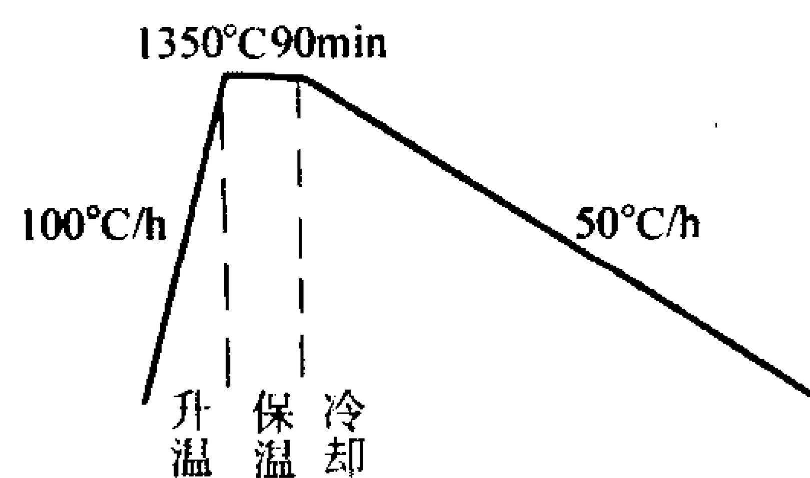


图 3.5-8　典型的 PTCR 烧成曲线

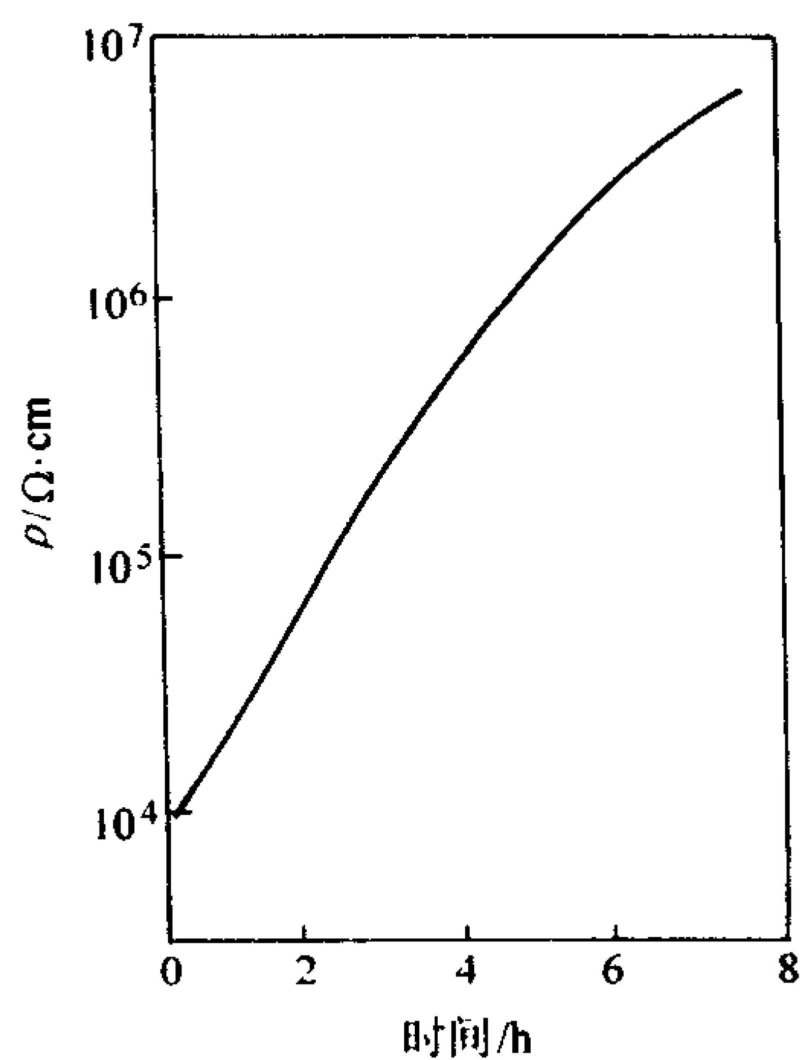


图 3.5-9　保温时间与 ρ 的关系

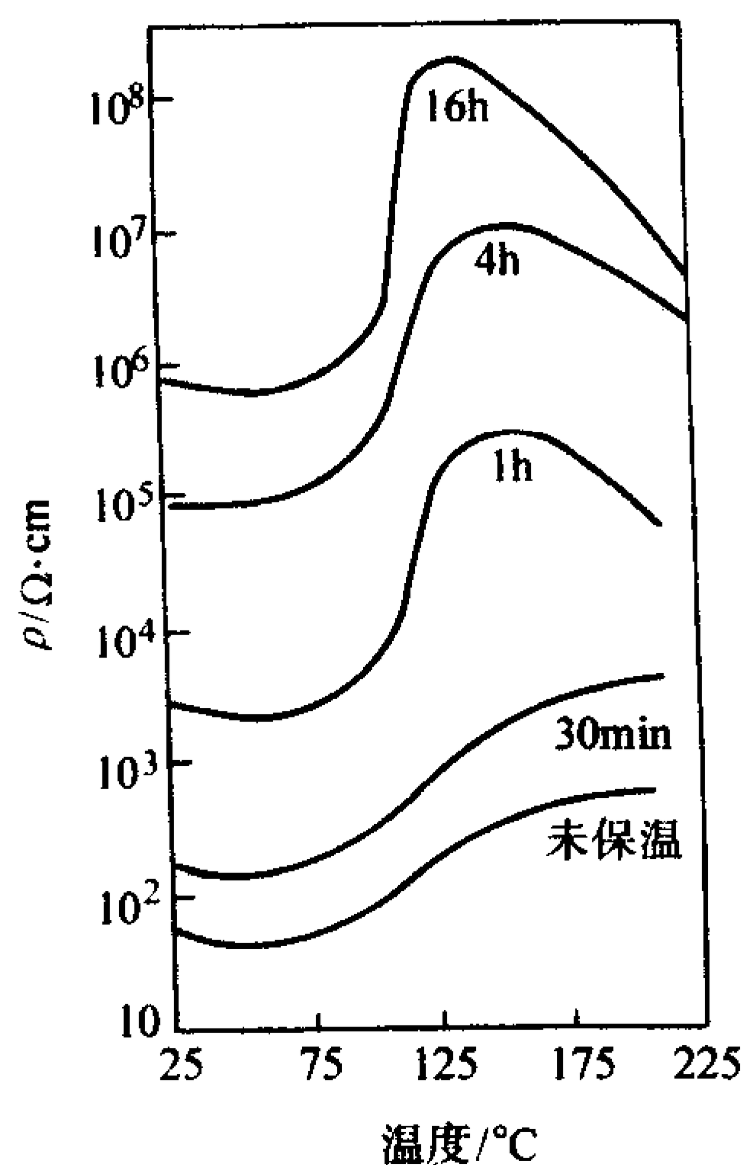


图 3.5-10　保温时间对阻温特性的影响

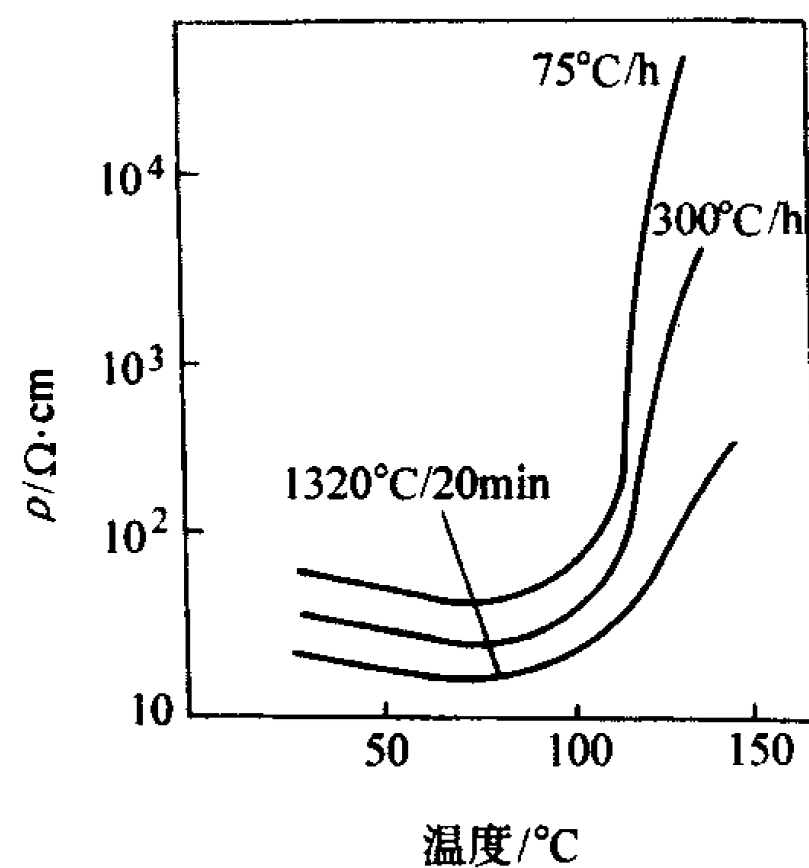


图 3.5-11　冷却速度对阻温特性的影响

但可较大地增加突跳幅度（R_{max}/R_{min}）。冷却气氛（O_2、大气缓冷、大气急冷、N_2）对室温电阻率、阻温特性有很大影响，见图 3.5-12）。

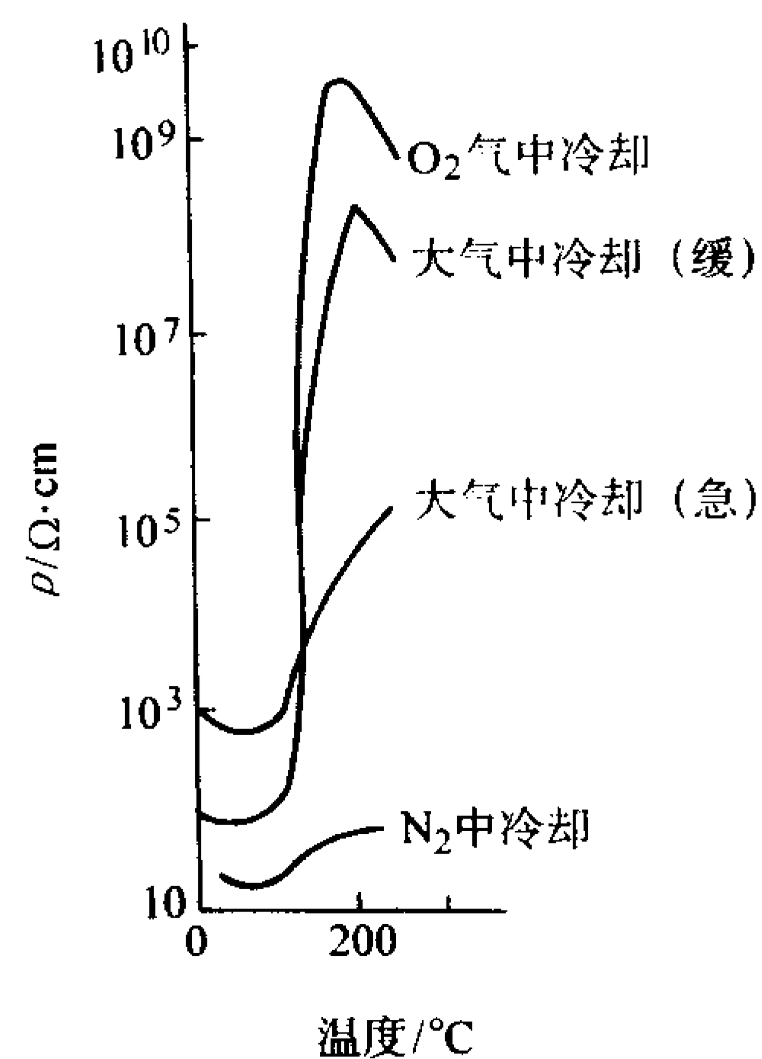


图 3.5-12　冷却气氛对阻温特性的影响

⑥ 电极材料　半导化的 $BaTiO_3$ 和 PTC 陶瓷的电极材料对电阻率的影响很大。烧渗银电极，形成非欧姆接触，电阻率 > 10^3 Ω·cm。化学镀镍电极经过 180℃热处理后，电阻率降低到 14 Ω·cm。

（2）NTC 电阻材料

大多数 NTC 热敏电阻材料是尖晶石型半导体，包括二元系和多元系氧化物。二元系金属氧化物主要有：CuO-MnO-O_2、CoO-MnO-O_2、NiO-MnO-O_2 等系。三元系有：MnO-CoO-NiO、MnO-CuO-NiO、MnO-CuO-CoO 等非 Mn 系。此外，还有厚膜材料正在不断开发并获得迅速发展。

1）二元系金属氧化物热敏材料　图 3.5-13 中曲线 1、4、7、9 为二元系热敏材料 *R-T* 曲线。其中最有实用意义的为 Co-Mn 系材料，20℃时的电阻率为 10^3 Ω·cm，主晶相为立方类晶石 $MnCo_2O_4$ 立方尖晶和 $CoMn_2O_4$ 四方尖晶的固溶体，电阻率逐渐增大。

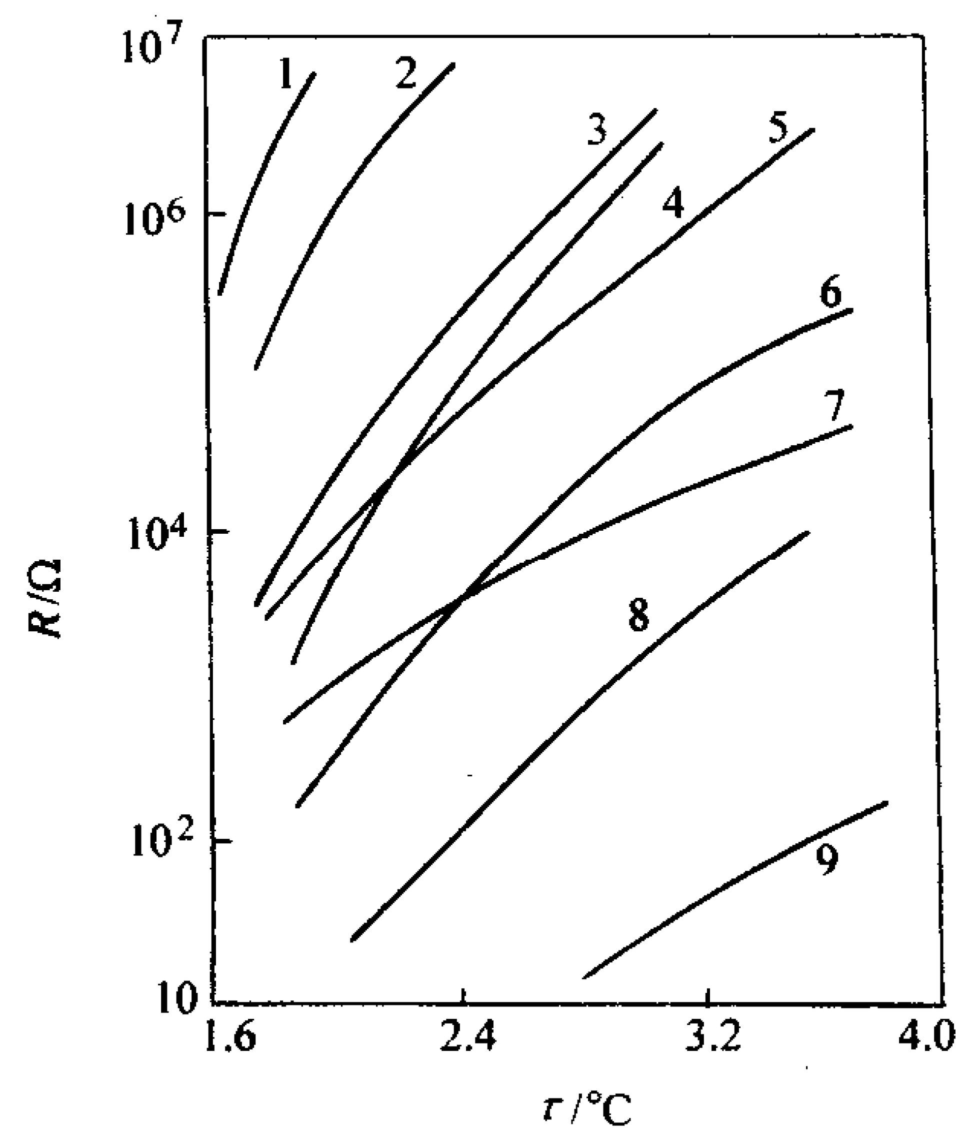


图 3.5-13　各种材料的电阻－温度（*R-T*）曲线图

2）三元系金属氧化物热敏材料　图 3.5-13 中曲线 2、3、5、6、8 为三元系热敏电阻材料 *R-T* 曲线。在含 Mn 的三元系中，随着 Mn 含量的增大，电阻率增大。和不含 Mn 的三元系比较，含 Mn 三元系组成对电性能的影响小，产品一致性好。

3）四元系氧化物热敏材料　含 Mn 的四元系氧化物是一类新型的热敏电阻材料。它的主要特点是原料价廉、稳定性好。在 Mn-Co-Ni-Fe 系中，Fe 含量 17% ~ 30%，Mn 含量 < 33%，20℃时电阻率 10^4 ~ 10^5 Ω·cm。在 Mn-Co-Ni-Cu 系中，Cu 含量 17% ~ 30%，Mn 含量 < 33%，20℃时电阻率

10^1 ~ 10^2 Ω·cm。

在多元系中，除上述材料外，还有用以上氧化物与Li、Mg、Ca、Sr、Ba、Al等氧化物组成的材料。这些材料价廉、稳定性好、烧结温度低，其中Ca-Cu-Fe系为高 B 值材料，$B=0.8$ ~ 0.9T，在20℃时的电阻率为 10^4 ~ 10^5 Ω·cm。Cu-Mn-Al和Co-Ni-Al系较低 B 值材料，$B=0.2$T，20℃时的电阻率为 10^3 ~ 10^4 Ω·cm。

还有高稳定性材料可用于测量0~50℃范围的温度，精度达0.001℃。另外，还有 R-T 关系为非常好的线性材料，如 CdO-Sb_2O_3-WO_3 和 CdO-SnO_2-WO_3 系，在 -100 ~ +300℃范围内，非线性系数小于 10^{-5}。

为保证成分均匀，一般采用化学沉淀法制备纯净的原料。用Co、Mn、Cu、Ni等的硝酸盐或硫酸盐水溶液与 $Fe(OH)_2$ 或氨水反应生成氢氧化物沉淀，接着热分解得到混合均匀的氧化物粉末。然后按传统陶瓷成形方法成形。

（3）CTR材料

一些过渡金属氧化物的电阻值，在某一特定温度下出现急剧的变化。这种变化具有再现性和可逆性，故可作电气开关或温度探测器。这一特定温度称临界温度。电阻值的急剧变化，通常是承受温度的升高，在临界温度附近，电阻值急剧减小。这种材料称为临界（温度）热敏电阻材料。

在过渡金属氧化物中较有实用意义的主要是V系氧化物，它有5价、4价，…等多种价态，因此，V系有多种氧化物如 V_2O_5、VO_2、V_2O_3、VO等。这些氧化物各有不同的临界温度。每种V系氧化物与B、Si、P、Mg、Ca、Sr、Ba、Pb、La、Ag等氧化物形成多元系化合物，可上、下移动其临界温度。使临界温度向高温移动的离子金属元素主要有Ti、Ge，向低温移动的金属元素主要有Fe、Co、Ni、Mn、Nb、W等。如 VO_2 的临界温度为65℃，加入以上成分后临界温度可在0~90℃范围内变化。

应特别注意，烧成（热处理）气氛对临界温度（T_c）以及稳定性、产品的一致性有很大的影响。图3.5-14为在中性气氛烧成的 VO_2、V_2O_5 和其他三系氧化物 R-T 曲线。

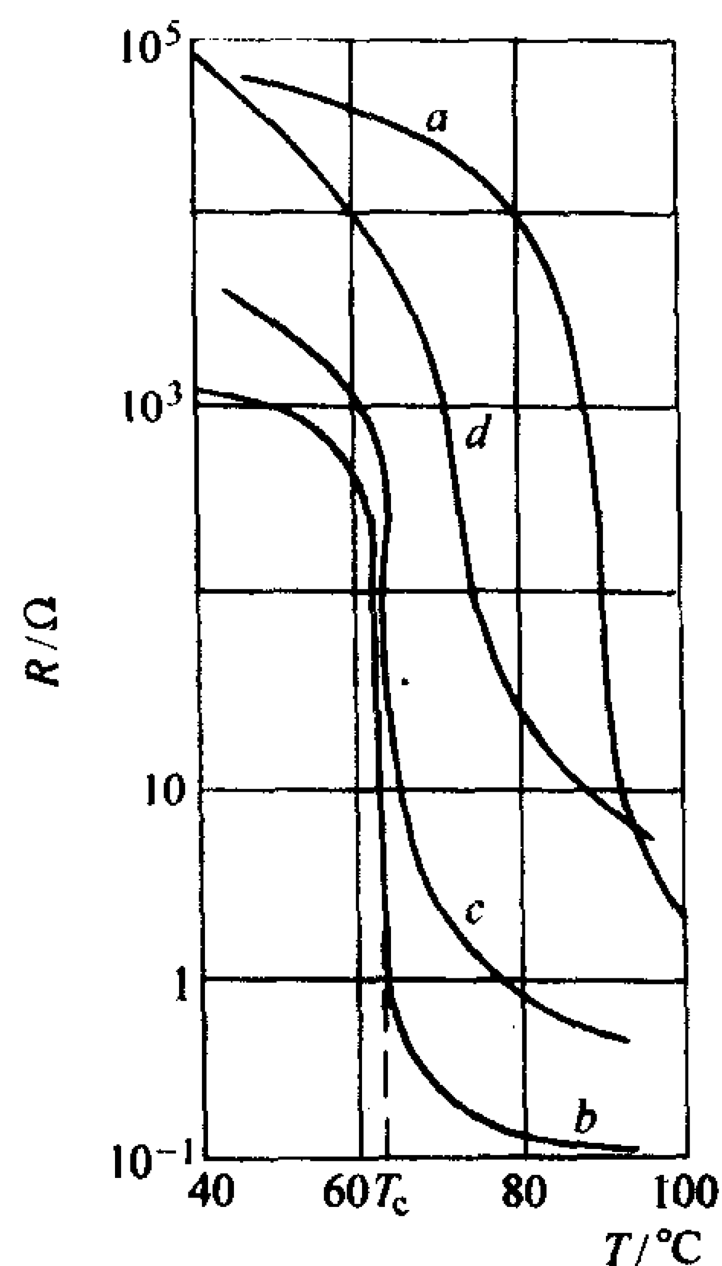


图3.5-14 VO_2、V_2O_5 和其他三元系氧化物 R-T 曲线

（4）高温热敏电阻材料

工作温度在300℃以上的热敏电阻（NTC）常称为高温热敏电阻。这类材料在高温下其物理、化学性质必须稳定，即在高温下其 R-T 曲线不随时间变化（时效效应小）、无相变、结构稳定等。用陶瓷材料作高温热敏电阻有突出的优点，因此，有广泛的应用前景，尤其在汽车空气/燃料比传感器方面有很大的实用价值。下面介绍两种较典型的材料。

1）稀土氧化物材料　Pr、Er、Tb、Nd、Sm等氧化物，加入适量其他氧化物（如过渡金属氧化物），在1 600 ~ 1 700℃烧结后，可在300 ~ 1 500℃工作。

$PrFeO_3$ 是此类典型材料。它用 Pr_6O_{11} 和 Fe_2O_3 为原料，按分子式 $PrFeO_3$ 计算配比，经1 400℃、1 h烧结，可制得在500 ~ 900℃范围工作、在不同空气/燃料比条件都稳定的热敏电阻。

2）$MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$-$LaCrO_3$［或（LaSr）CrO_3］三元系材料　该系材料适用于1 000℃以下温区。

（5）低温热敏电阻材料

工作温度在 -60℃以下的热敏电阻材料称为低温热敏电阻材料。这种材料以过渡金属氧化物为主，加入La、Nd、Pd、Nb等氧化物。常用温区为4 ~ 20 K、20 ~ 80 K、77 ~ 300 K。它的主要优点是稳定性、机械强度、抗磁场干扰、抗带电粒子辐射等性能好。主要材料有Mn-Ni-Fe-Cu、Mn-Cu-Co、Mn-Ni-Cu等。

1.4 热敏电阻的应用

热敏电阻在温度传感器中的应用最广，它虽不适于高精度的测量，但其价格低廉，多用于家用电器、汽车等。

PTC热敏电阻有两种用途：一是用于恒温电热器，PTC热敏电阻通过自身发热而工作，达到设定温度后便自动恒温，因此不需另加控制电路，如用于电热驱蚊器、恒温电熨斗、暖风机、电暖器等。二是用作限流元件，如彩电消磁器、节能灯用电子整流器、程控电话保安器、冰箱电机启动器等。

2 压敏陶瓷

2.1 压敏陶瓷的基本特性

压敏陶瓷是指对电压变化敏感的非线性半导体陶瓷，用这种材料制成的电阻称之为压敏电阻器。下面介绍压敏陶瓷的基本特性及其电参数。

（1）压敏元件的基本特性

1）伏安特性　压敏陶瓷电阻器的电阻值随外加电压变化呈非线性变化，因此通过压敏电阻器的电流随外加电压的变化也呈非线性。理想的 I-V 特性曲线如图3.5-15所示，图3.5-16为氧化锌压敏电阻器的 I-V 特性曲线。曲线分为小电流区（Ⅰ）、中电流区（Ⅱ）和大电流区（Ⅲ）。电流在 10^{-3} A以下是小电流区，称为预击穿区，其 I-V 特性曲线呈现 $\lg I \alpha V^{1/4}$ 的关系。在预击穿区以下更小的电流范围内，I-V 特性是欧姆特性。10^{-3} ~ 10^3 A区间是中电流区，称为击穿区，曲线呈非常高的非线性，可以用下式表示：

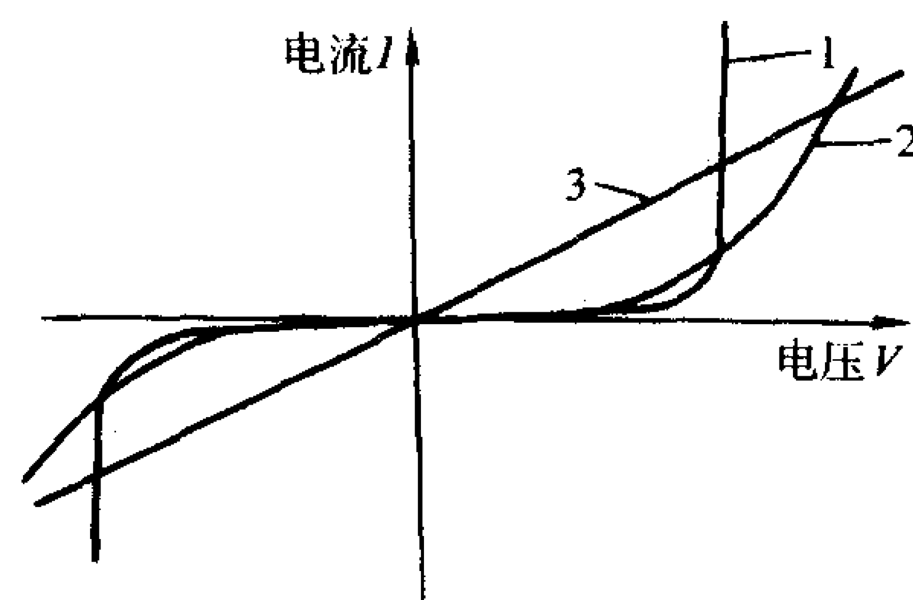


图3.5-15 压敏电阻器的 I-V 特性曲线

1—ZnO压敏电阻器；2—SiC压敏电阻器；3—线性电阻器

$$I=KV^{\alpha} \quad 或 \quad V=CI^{\beta} \qquad (3.5\text{-}8)$$

式中，α 为非线性系数，也称电压指数；β 为电流指数；C，K为常数。

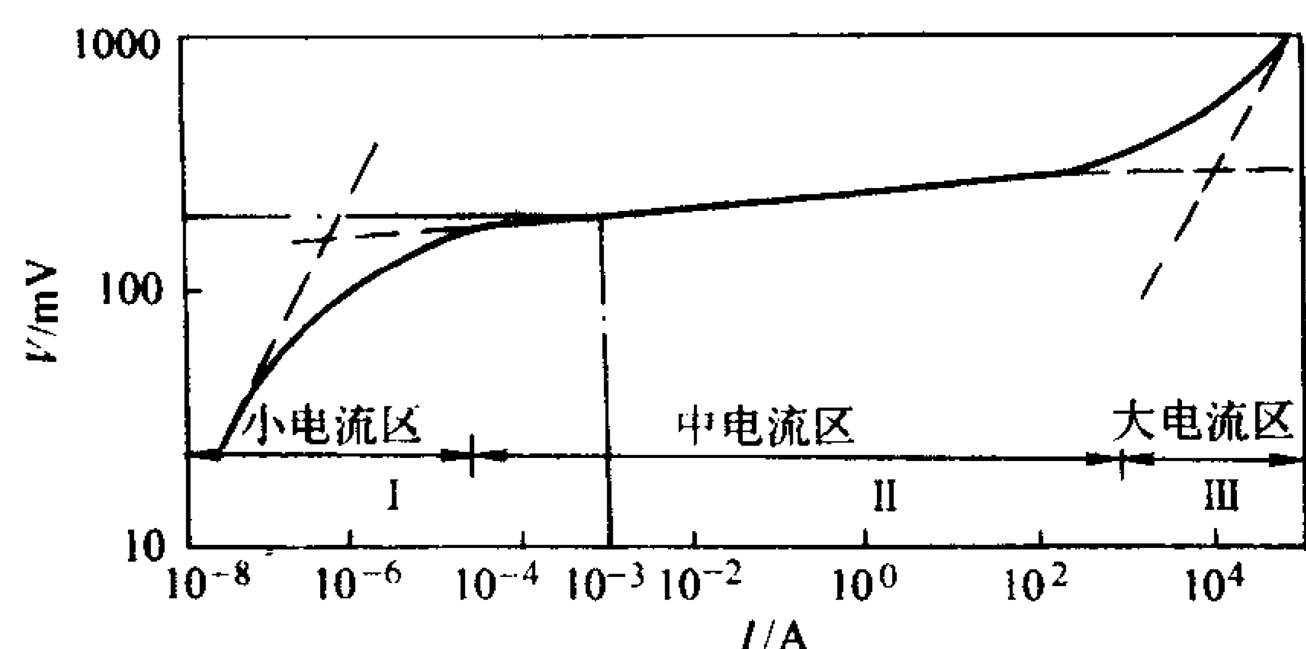
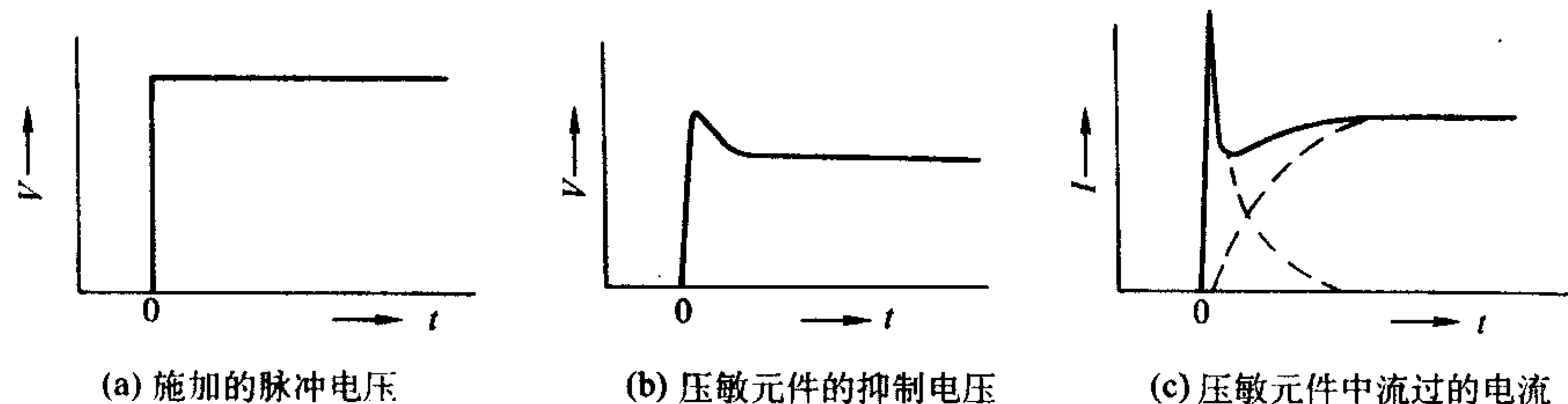


图 3.5-16 氧化锌压敏电阻器的 I-V 特性曲线

2）固有电容和介质损耗特性　当外加电压低于压敏元件的阈值时，它具有很高的电阻值，成为一个具有电容量的电容器，该电容量随着测量电压和频率的变化发生变化。

压敏元件在交变电场作用下存在松弛现象，会出现介质损耗。不同材料的压敏陶瓷元件其 $\tan\delta$ 峰值出现的频率和大小是不同的。

3）脉冲响应特性　由于压敏元件是固态电子器件，它的工作过程是电子的激发迁移过程，所以响应速度是很快的，响应时间一般都在 1 ns 以下。测量这么短的响应时间是很困难的。为了在测量时避开引线阻抗的影响，应使用不带



(a) 施加的脉冲电压　(b) 压敏元件的抑制电压　(c) 压敏元件中流过的电流

图 3.5-17 压敏元件的脉冲响应特性

引线的光片进行测量，这时，响应时间在 1 ns 以下。但是在实际使用时往往带有引线，由于引线阻抗的影响，响应时间就要增大许多。现在一般把压敏元件的响应时间规定在 50 ns以下。

如图 3.5-17 所示的幅值大于压敏元件阈值电压的方波电压作用于压敏元件时，在压敏元件中就有电流 I_c 和 I_r 流过。其中 I_c 为容性电流，I_r 为阻性电流。I_r 随着时间的增长趋于一个饱和值，而 I_c 是由固有电容引起的，它的数值与脉冲的上升特性有关，与脉冲上升的陡度成比例。在这个过程中，可在压敏元件抑制电压的波形上看到一种过冲现象，经过一段时间，电压值逐步趋于与伏安特性相对应的数值。因此，即使对于相同的电流幅值，由于脉冲前沿陡峭的程度不同，其抑制电压也不同。抑制电压与脉冲电流波前时间的关系如图 3.5-18 所示。

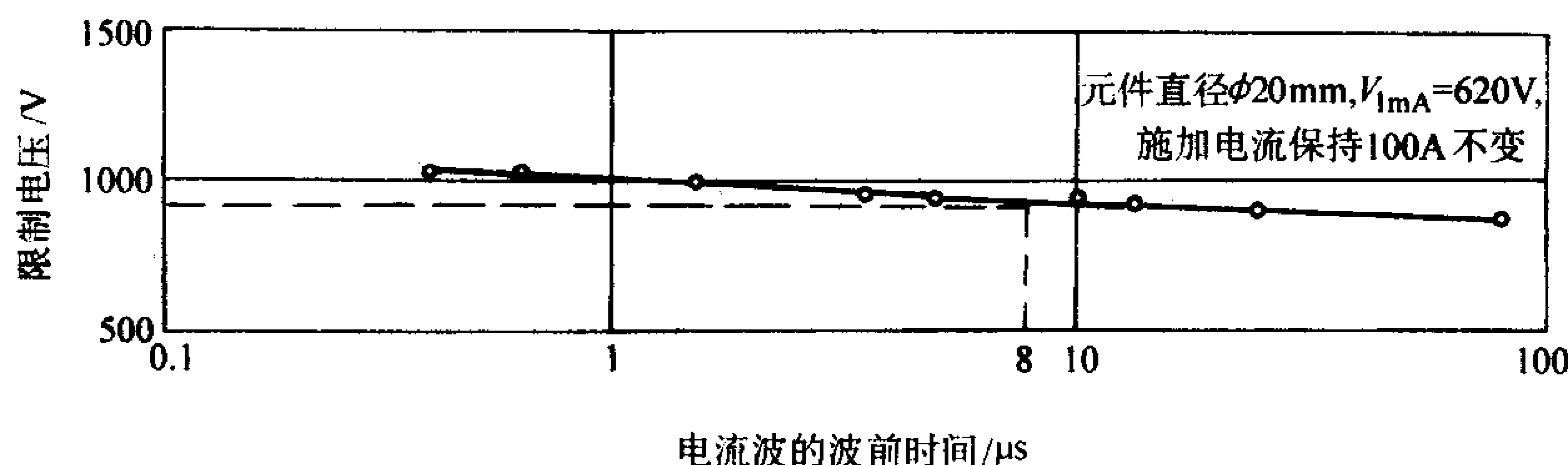


图 3.5-18 抑制电压与脉冲电流波前时间的关系

从图 3.5-18 中可见，波前时间为 0.4 μs 的电流波其抑制电压比波前时间为 8 μs 的抑制电压高 12%。实验中还发现，过冲的比例与压敏元件的非线性指数有关，非线性指数小，元件没有观察到过冲现象。由于在实际应用中，绝大多数情况下的浪涌电流波前时间都大于 1 μs，因此，可以不考虑过冲问题。基于同样的原因，国际上把 4×10 μs 和 8×20 μs 作为通流容量测试的标准脉冲电流波形。

4）谐振特性　由于压敏元件的固有电容和引线的电感，当高频电压加于压敏元件上时，将会在某个频率上出现谐振，谐振频率将随元件直径和压敏电压而变。

5）串、并联特性　将 n 个性能相近或相同的压敏元件串联之后，其总电压为：

$$U_{总} = nU = nCI^{\beta} = C'I^{\beta} \tag{3.5-9}$$

$$C' = nC \tag{3.5-10}$$

由此可见，把 n 个压敏元件串联之后，其总电压为单个元件压敏电压的 n 倍，而电流仍等于单个元件的电流。这对于用较低压敏电压的压敏元件组装成高压敏电压的压敏器件提供了简单有效的方法。采用不同数量的、性能相近的压敏元件串联起来，可得到各种不同压敏电压值的压敏器件。

将 m 个性能相同的压敏元件并联之后，外加电压与单个元件时电压相同，其总电流将为单个元件电流的 m 倍，于是有：

$$U_{总} = C''I_{总}^{\beta} \tag{3.5-11}$$

$$U_{总} = C''(mI)^{\beta} \tag{3.5-12}$$

$$C'' = Cm^{-\beta} \tag{3.5-13}$$

这说明压敏元件并联后 C 值将减小。但是由于通常可以使 $\beta \ll 1$，所以将 m 个元件并联之后，C 值只减小很少。非线性越好，并联后的 C 值降低就越少。但是在元件并联时要特别注意元件之间的 C 值和 β 值必须相等，否则会产生电流分配不均的问题。

6）老化特性　压敏元件经长期交、直流或脉冲大电流负荷后，其伏安特性曲线发生变化的现象称老化。元件老化以后反映到电参数的变化就是压敏电压降低、漏电流增大、非线性指数减小。压敏元件的老化现象有以下特点：

① 直流负荷后，其正、反向伏安特性曲线由对称变为不对称，交流负荷后伏安特性曲线对称变化；

② 随着负荷时间的增加与温度的升高，老化现象加剧；随着脉冲大电流的峰值和冲击次数的增加，老化现象加剧；

③ 老化现象主要发生在小电流区，高于 100 mA 的大电流区已看不出这种现象；

④ 经高温退火，这种老化现象可以消除，退化了的性能可以得到部分、甚至全部恢复。

(2) 压敏陶瓷的电参数

1）压敏电压　对不同的压敏电阻器，α 达最大值时的

电压不同。一般来讲，一定几何形状的氧化锌压敏电阻器1 mA附近时，α 可达最大值，因此往往取1 mA电流所对应的电压作为 I 随 V 陡峭上升的电压大小的标志，把此电压（$V_{1\,mA}$）称为压敏电压。对某些特种用途的压敏元件也有用流过0.1 mA或10 mA直流电流时的端电压来标志，记为 $V_{0.1\,mA}$ 或 $V_{10\,mA}$。之所以规定用流过支流电流1 mA时的电压值来标志，主要原因有两个：1 mA电流产生的功率很小，基本上能满足敏感电阻器要在零功率条件下测量的条件；另外，1 mA电流下的电压正好已使压敏元件从近似线性元件的工作状态迅速进入非线性工作状态。

2）非线性指数和电压比　在击穿区通过实验求得的两个非线性指数 α 和 β 计算公式如下：

$$\alpha=\frac{\lg I_2-\lg I_1}{\lg V_2-\lg V_1} \tag{3.5-14}$$

$$\beta=\frac{\lg V_2-\lg V_1}{\lg I_2-\lg I_1} \tag{3.5-15}$$

令 $I_2=10I_1$，可得下式：

$$\alpha=\lg\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \tag{3.5-16}$$

为了工程应用中使用方便，我们定义10倍 I_1 时压敏电阻上的端电压与 I_1 时端电压之比为电压比，用它来表示非线性比 α 方便。

3）漏电流　应用压敏电阻器的线路、设备、仪器正常工作时，所流过压敏电阻器的电流称为漏电流。要使压敏电阻器可靠地工作，漏电流应尽可能小。漏电流的大小一方面与材料的组成和制造工艺有关，另一方面与选用的压敏电压有关，选取压敏电压的主要依据是工作电压。压敏电压与工作电压的关系可用经验公式表示：

$$V_{1\,mA}=\frac{aV_{-}}{(1-b)(1-c)} \tag{3.5-17}$$

$$V_{1\,mA}=\frac{\sqrt{2}aV_{\sim}}{(1-b)(1-c)} \tag{3.5-18}$$

式中，a 为电压脉动系数，可取 $a=120\%$；b 为产品长期存放后 $V_{1\,mA}$ 允许下降的极限值，取 $b=10\%$；c 为 $V_{1\,mA}$ 产生误差下限，取 $c=15\%$；V_{-} 为直流工作电压；$V_{\sim}$ 为交流工作电压（有效值）。

将各系数代入上式可得：

$$V_{1\,mA}=1.5\ V_{-} \tag{3.5-19}$$

$$V_{1\,mA}=2.2\ V_{\sim} \tag{3.5-20}$$

或

$$V_{-}=0.66\ V_{1\,mA} \tag{3.5-21}$$

$$V_{\sim}=0.45\ V_{1\,mA} \tag{3.5-22}$$

前两式是根据工作电压选择压敏电阻的压敏电压的参考。后两式是已知压敏电阻器的压敏电压，确定它的工作电压的参考。压敏电阻器的工作电压选得合适，漏电流可以控制在50~100 μA之间。漏电流若高于100 μA，则工作可靠性较差。对漏电流的测量可以有两种方法，其一是以规定的百分之几的标称电压作用于压敏元件时，测得的电流称为漏电流；其二是以线路正常工作电压作用下流过压敏元件的电流来表示。

4）压敏电阻器温度系数　压敏电阻器的压敏电压随着温度的升高而降低，定义在规定的温度范围内，温度每变化1℃，零功率下压敏电压的相对变化率称为压敏电阻器的温度系数。可用下式表示：

$$\alpha_v=\frac{V_2-V_1}{V_1(t_2-t_1)}=\frac{\Delta V}{V_1\Delta t} \tag{3.5-23}$$

式中，V_1 为室温下的压敏电压；V_2 为极限使用温度下的压敏电压；t_1 为室温；t_2 为极限使用温度。

压敏元件的温度系数与工作电流有关，比较两种不同元件的电压温度系数时，应采用相同电流下的数值。如果把 α_v 推广到较宽的温度范围，大电流情况下的 α_v 值比小电流情况下的要小些，一般可控制在 $-10^{-4}\sim-10^{-3}$/℃。

5）压敏电阻的蜕变和流通量　压敏电阻器经过长期交、直流负荷或高浪涌电流负荷的冲击后，I-V 特性变坏，使预击穿区的 I-V 特性曲线向高电流方向移动，因而漏电流上升，压敏电压下降，这种现象称为压敏电阻器的蜕变。蜕变发生在线性区和预击穿区，对击穿电压以上的特性无影响。

由于蜕变现象的存在，导致压敏电阻器的操作功率下降，甚至热击穿。另外，值得注意的是，温度对 I-V 特性有很大的影响。

针对蜕变现象，必须对经高浪涌电流冲击后压敏电压 $V_{1\,mA}$ 的下降有所限制，通常把满足 $V_{1\,mA}$ 下降要求的压敏电阻器所能承受的最大冲击电流（按规定波形）叫做压敏电阻器的通流容量，又称通流能力或通流量。压敏电阻器的通流量与材料的化学成分、制作工艺及其几何尺寸等因素有关。

2.2 压敏陶瓷简介

压敏陶瓷材料主要有SiC、ZnO、$BaTiO_3$、Fe_2O_3、SnO_2、$SrTiO_3$ 等，其中 $BaTiO_3$、Fe_2O_3 利用的是电极与烧结体界面的非欧姆特性，而SiC、ZnO、$SrTiO_3$ 是利用晶界非欧姆特性。目前应用最广、性能最好的是氧化锌压敏半导体陶瓷。

（1）氧化锌压敏陶瓷

1）氧化锌的结构　ZnO具有纤锌矿晶体结构，其中氧离子以六方密堆积排列，锌离子占据了一半四面体间隙，如图3.5-19所示。

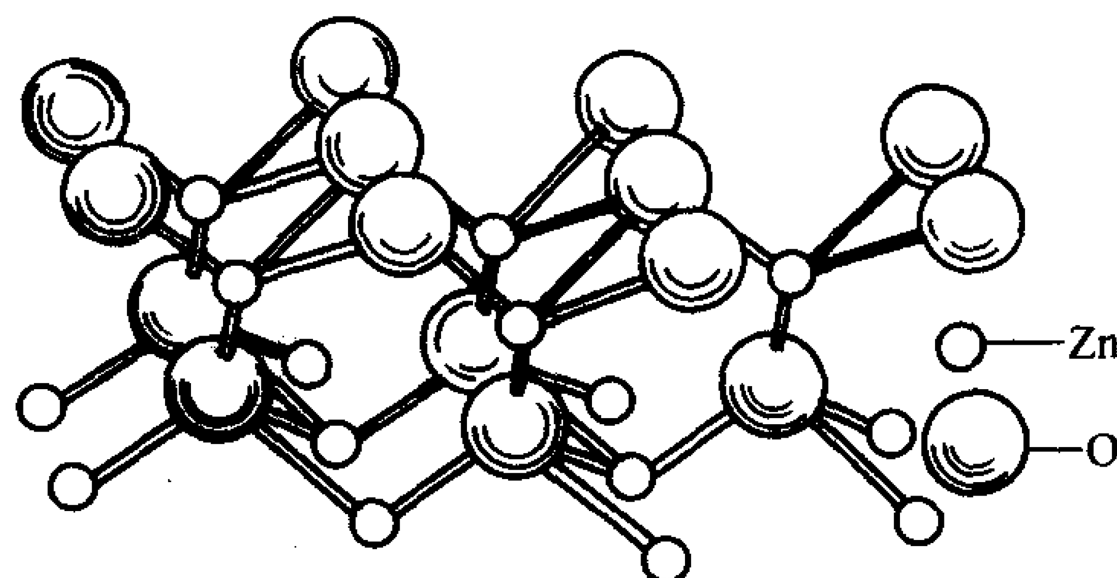


图3.5-19　ZnO的结构

2）氧化锌压敏陶瓷的导电机理

① 显微结构　根据ZnO能带的禁带理论，氧化锌压敏陶瓷应属于绝缘体类型，但由于结构间隙较大，Zn很容易进入间隙，形成弗兰克尔（Frenkel）缺陷。也可能由于在低氧分压、高温下，ZnO分解造成填隙 Zn_i^{*} 原子并电离的缘故，实验发现氧化锌压敏陶瓷的晶粒相是n型半导体，其显微结构如图3.5-20所示。

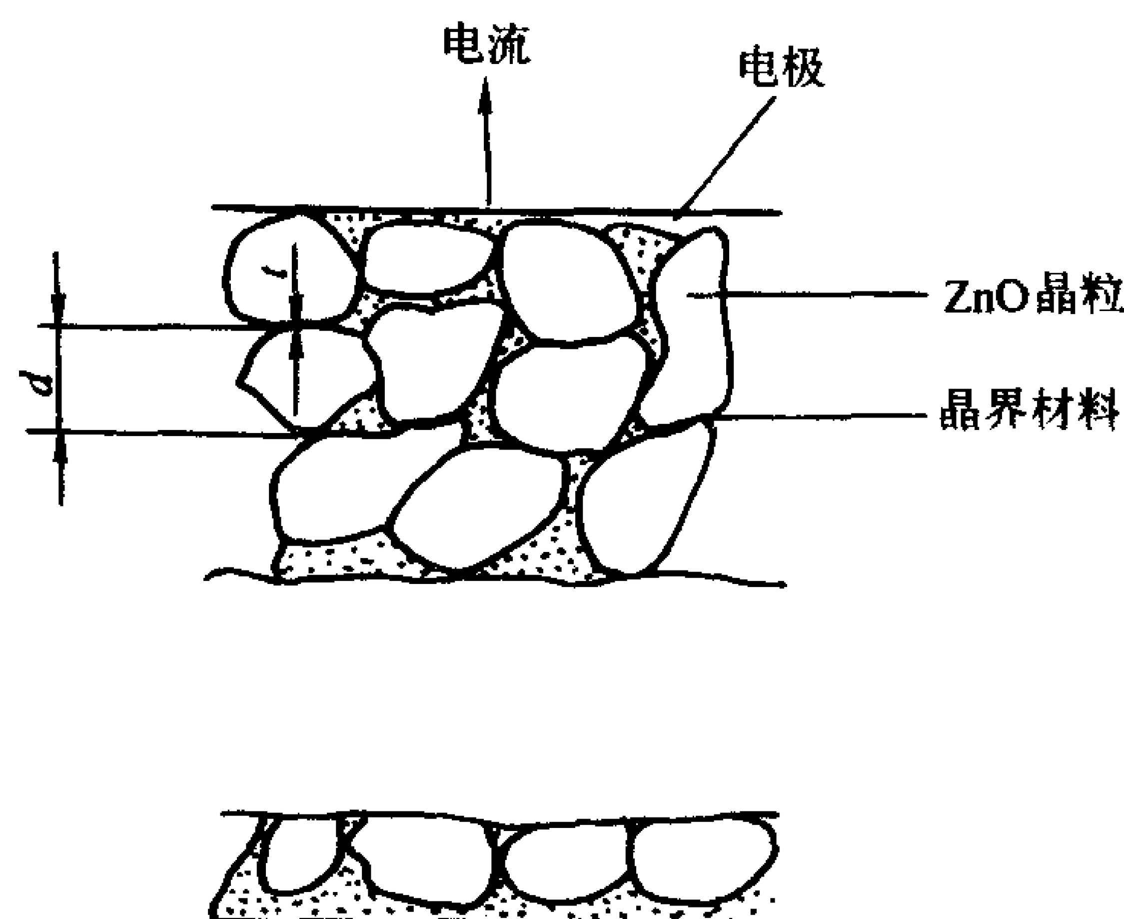


图3.5-20　氧化锌陶瓷显微结构

晶界层相的厚度可用理论计算方法、化学组成计算方法和透射电子显微镜法等测算。ZnO 晶粒尺寸是：低压电阻的陶瓷晶粒是 10 ~ 20 μm，高压电阻的陶瓷晶粒是 60 ~ 100 μm；晶界尺寸 < 0.1 μm。

② 晶界势垒模型 Morris 认为晶界之间存在一个厚约 2 nm的富 Bi 层，该富 Bi 层是分凝进入晶界的 Bi 的吸附层，并假设它带有负电荷，形成由粒内指向粒界的空间电场与电子势垒，称为肖特基（Schottky）型势垒，如图 3.5-21 所示，由于两晶粒的肖特基势垒被富 Bi 层隔开，所以称为分立的双肖特基势垒，ZnO 压敏电阻的高非线性就起因于这个势垒。

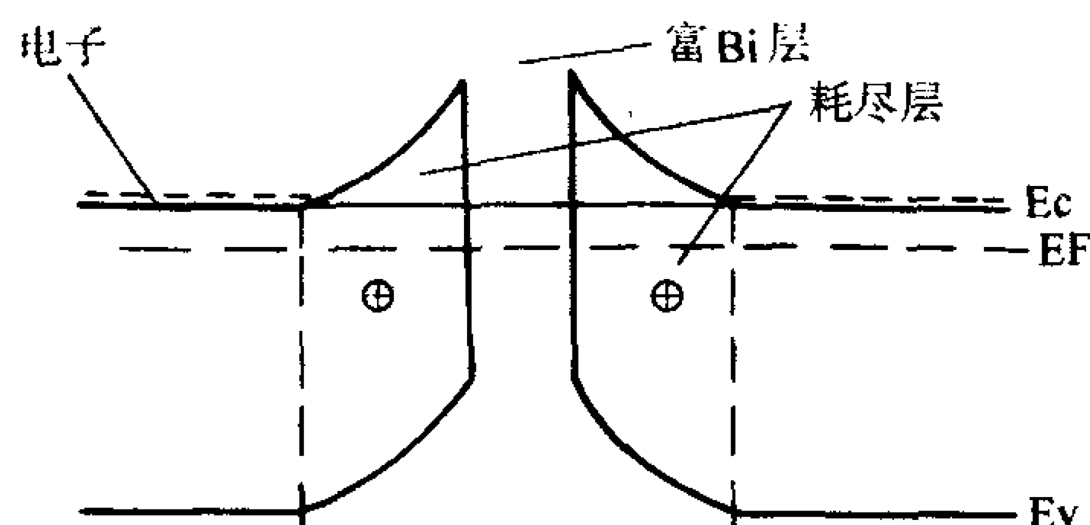


图 3.5-21 双肖特基势垒图

然而富 Bi 层的存在并不是产生非线性的必要条件。通常由于化学组成偏离化学计量比、晶格结构的不完整性和一些杂质在晶界富集，都会导致晶界处的深能级陷阱出现，在晶界处能建立由粒内指向界面的自建电场，形成界面层的电势以及电子的界面势垒，就可以形成双肖特基势垒，产生非线性电阻特性。

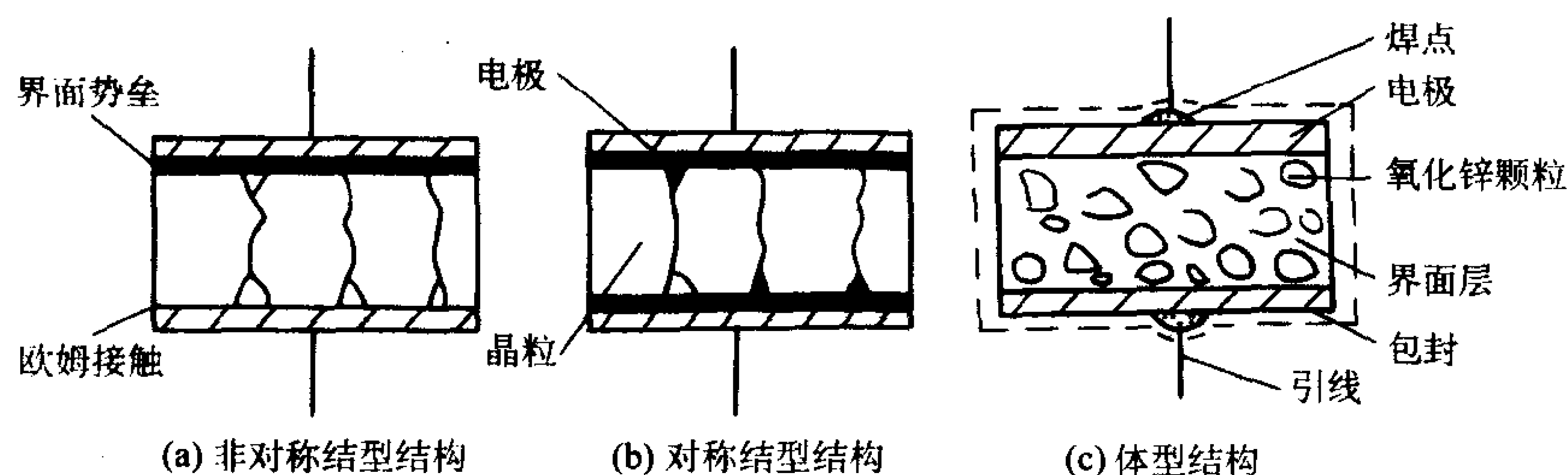
3）氧化锌压敏电阻器的结构及性能 ZnO 压敏电阻从外观结构上讲分为三大类：面型、体型、结型。结型主要包括：金属氧化物夹于 ZnO 单晶之间；在 ZnO 烧结基体上溅射金属氧化物：金属氧化物夹于 ZnO 烧结体之间；溅射 ZnO-Bi_2O_3。体型非线性电阻是在研究面型非线性电阻的过程中发现的，自体型电阻被发现后，非线性电阻的制备工艺得到了迅猛的发展，同时发现了许多新的添加剂，并且优化了工艺条件。

① 结型氧化锌压敏电阻器 结型氧化锌压敏电阻器是依靠金属电极与具有 n 型半导体性质的 ZnO 晶粒之间形成的界面势垒产生的压敏特性来工作的。结型氧化锌压敏电阻器有两种，一种是以一个电极与电阻体形成界面势垒，而另一个电极与电阻体是欧姆接触，利用其正向特性工作，称为非对称型结型压敏元件；另一种是电阻器的两个电极与氧化锌电阻体之间都形成界面势垒，相当于一个整流结的正向特性和另一个整流结的反向特性的迭加，称为对称型压敏元件，如图 3.5-22 所示。

对结型氧化锌压敏电阻器，伏安特性不对称的其压敏电压小于 1 V，电压非线性指数 α 为 12 ~ 20，电压温度系数为 −0.3%/℃；伏安特性对称的其压敏电压小于 6 V，电压非线性指数 α 大于 15，电压温度系数为 −0.2%/℃。

② 体型氧化锌压敏电阻器 体型氧化锌压敏电阻器的两个电极与电阻体之间都是欧姆接触。它的非线性是由电阻体内大量氧化锌颗粒周围形成的具有半导体性质的界面层形成。这种压敏电阻器电压范围很宽，目前已组装到1 200 kV，非线性指数可达 110 以上，耐浪涌能力为 3 000 ~ 8 000 A/cm^2，电压温度系数为 −0.05%/℃以下。

体型氧化锌压敏电阻器的结构如图 3.5-22 所示。体型氧化锌压敏电阻器由于其非线性指数大，耐浪涌能力强，性能稳定，制造工艺简单，价格低廉，因而在目前已经成批生产的各种压敏电阻器中发展最快。



(a) 非对称结型结构 (b) 对称结型结构 (c) 体型结构

图 3.5-22 氧化锌压敏电阻器结构示意图

浪涌吸收器型和变阻器型氧化锌压敏电阻器的结构、性能及用途分别见表 3.5-5、表 3.5-6 中。

表 3.5-5 浪涌吸收型压敏电阻器的结构、性能及用途

品种型号	电压范围	规格数	结　构	性　能	用　途
C 系列 D 型	22 ~ 1 800 V	121	圆形单片，片径为 ϕ5 mm、ϕ7 mm、ϕ10 mm、ϕ14 mm、ϕ20 mm 五种	电参数和环境可靠性试验项目全面	通用型
M 系列 D 型 J 型	22 ~ 47 V	25	圆形单片，片径 ϕ5 mm、ϕ10 mm、ϕ14 mm；圆形单片，带散热件，片径 ϕ10 mm、ϕ14 mm	① 使用温度高，D 型为 +125℃、J 型 ±150℃ ② 承受能量大 D 型 20 ms 方波 1 万次定能冲击，能量为 ϕ5 mm 约0.6 J、ϕ10 mm 约 2.5 J、ϕ14 mm 约 5 J；J 型 200 ms方波 10 次定能冲击能量为 ϕ10 mm 约 100 J、ϕ20 mm 约 200 J	汽车点火电路
A 系列 E 型	22 ~ 1 100 V	27	圆形单片，封装在矩形的外壳中，片径为 ϕ20 mm、ϕ25 mm、ϕ32 mm	承受的浪涌电流大，ϕ32 mm 的单片可耐受 20 kA 的 8 × 20 标准冲击波	
A 系列 P 型	250 V,500 V,1 000 V 三种	3	圆形单片，片径 ϕ20 mm 一种组装在带有劣化指示的外壳中，并做成插件式便于更换	电性能同 A 系列 E 型 ϕ20 mm 的片子。当压敏电阻温度升高时，烧化低熔点材料，从而弹簧将一个红色指示器推出	

续表 3.5-5

品种型号	电压范围	规格数	结　构	性　能	用　途
A 系列 J 型	560 V, 1 100 V, 1 250 V 三种	12	ϕ80 mm 的压敏元件组装成并联组件，有 1 个并联、2 个并联、3 个并联、4 个并联等四种	这是单片直径最大单片承受电流最大（4 × 10 的冲击波 80 kA）的一种，组件最大能量承受量 44 000 J	
C 系列 K 型	22 V、39 V、68 V、200 V、390 V 五种	5	ϕ14 mm 的压敏提组片与 183℃熔断的温度保险器和 5 A 熔断的保险器相串联后装入带插头的矩形外科只能感，以便于更换	压敏电阻片的性能与 C 系列 D 型 ϕ14 mm 的片子相同，当电阻片的温度超过 183℃或流过电阻片的电流超过 5 A 时，能自动断开并给出黄色指示	用于电话机、计算机、防灾设施家用电器和铁道通讯和电力设施中
遥控避雷器盘			用 40 个、100 个 O 系列 K 型产品组装成 1～2 m 高的机柜		发电变电设备遥测、遥控系统免受雷击
R 型	6～12 kV	7	棒形，包封后直径 ϕ10 mm 电阻体长度 33～43 mm	工作电压高，电压比（$V_{1\,mA}/V_{0.1\,mA}$）为 1.06（α = 39）。在 8 × 20 μs、200 mA 冲击电流下的压比为 1.5	高压电器设备、高压半导体二极管保护
A 系列 F 型 G 型	标准品： 8.5 k、17 kV 非标准品： 5.5 k、11 kV	5	压敏电阻直径 ϕ20 mm，用塑料封装（F 型）或瓷管封装（G 型）	这是针对线-地交流电压 3.3 kV 和 6.6 kV 的电力设施设计的，标准品的最大限制电压为 12.75 kV 和 22.5 kV，而非标准品为 9 kV 和 18 kV	F 型用于室内 G 型可用于室外 非标准品用于对保护要求更高的地方
U 系列 J 型	430、680 V 910 V、1 300 V 四种	16	将圆片形压敏电阻作串、并联组合，最多串联 4 个，并联支路只有两个	单片承受能量 250 J、承受电流 15 kA，组装后最大能量 1 550 J、最大电流 46.5 kA	主要用于电力控制中的可控硅的保护
避雷器			避雷器盒是将数个压敏电阻和其他附件组装在铁的或瓷料的外壳中，而构成的一个组件。共有 42 种规格。用于避雷器盒中的压敏电阻有 P 型、E 型和 D 型三类，单个压敏电阻的最大直径 ϕ32 mm，最大通流量 20 kA。大于 20 kA 的通流量是靠并联压敏电阻器而获得的。根据用途的不同，这种组件分为电源用、铁道信号电路用和一般信号输送线路用等三类，其通流量分别为 5 kA、20 kA 和50 kA三个等级		

表 3.5-6　变阻器型压敏电阻器的结构、性能及用途

品种型号	额定功率	标称电压 V_c		电压比 B	温度范围	结构	用途
		电压范围	误差				
D 型共 27 种规格	0.8 W 1.5 W	82～1 000 V 100～1 000 V	± 10%	$V_{1\,mA}/V_{0.1\,mA}$ 1.08 max	使用温度： −25～+70℃ 存放温度： −40～+125℃	圆片形包封后外径 0.8 W：ϕ81 mm 1.5 W：ϕ25 mm	各种电子设备中作稳压限幅之用 注意事项①不能工作于太小的电流，因这时电压变化率大；②线路设计最大功率取额定的 80%
H 型共 19 中规格	2 W 6 W 8 W 10 W 20 W	7～14 kV 8 kV、9 kV 10～14 kV 15～18 kV 19～26 kV	± 10% } ± 3%	$V_{1\,mA}/V_{0.1\,mA}$ 1.08max $V_{0.5mA}/V_{50\,\mu A}$ 1.08max	使用温度： −25～+60℃	几个压敏电阻封装在陶瓷管中，有的瓷管中充油，管外有散热器	民用、工业电视、阴极射线管和各种终端显示器的高压稳定和限幅
厚薄压敏电阻平面型多层型	10 mW/mm² 5 mW/mm²	5～100 V 100～10 000 V	能量承受量 5 mJ/mm² 2 mJ/mm²	α = 3～20 α = 3～40	使用温度： −25～+70℃	将半导体性质的粉料与玻璃粉黏结剂等混合后涂在绝缘基片上烧成，故便于制成各种形状	微电机火花抑制、小型继电器接点保护、半导体元件防静电、彩电显像管放电吸收、抑制电车发电机异常电压、厚膜集成电路脉冲浪涌抑制
微电机用	0.1 W	8～27 V		α > 5.5	使用温度： −25～+70℃ 存放温度： −30～+125℃		抑制各种微电机整流子的火花，从而消除噪声、延长寿命

③ 无铋ZnO压敏电阻瓷　最近，发现了一些不含铋的压敏电阻瓷组分，用这些瓷制成的压敏电阻器其负荷特性、耐冲击特性可以较以前ZnO-Bi_2O_3系统的压敏电阻器提高1倍以上。这种压敏电阻器是用典型的陶瓷工艺制成，其最大优点是有良好的防潮湿性能。含铋与不含铋压敏电阻瓷的性能对比见表3.5-7。

表3.5-7　含铋与不含铋压敏电阻瓷的性能比较

序号	配方	冲击电流	直流负荷	潮湿负荷	耐水煮性
1	Bi、Co、Mn、Sb、Cr	-5%~9%	-7%~-6%	-9%~-6%	-66%~-47%
2	Ba、Co、Mn、Ni、Ca、Sr、Po	-2%~4%	-3%~-1%	-4%~-2%	-18%~-14%
3	Co、Pr、Al	-0.5%	—	—	

④ 低压氧化锌压敏电阻材料　低压ZnO压敏电阻可广泛应用于汽车工业、通讯设备、铁路信号、微型电机及各种电子器件的保护，随着应用领域的不断扩大，低压压敏电阻器的研制越来越引起了人们的广泛关注。

目前研究较多的低压ZnO压敏电阻体系主要包括：ZnO-稀土金属氧化物（Pr_2O_5、Sm_2O_3、La_2O_3）的多元体系、ZnO-Bi_2O_3的多元体系、ZnO-Bi_2O_3-TiO_2多元体系。1992年，N.Raghu和T.R.N.Kutty研究用钙钛矿相ABO_{3-x}作为ZnO陶瓷中唯一添加剂的压敏材料。日本、美国在制造低压压敏电阻方面处于领先地位，如美国GE公司、日本的松下公司，他们制造的产品标称电压较低，非线性可达到30，通流容量也较大。

关于低压ZnO压敏电阻的理论研究主要包括缺陷、导电模型及老化机理等方面的研究。尽管ZnO压敏电阻发展较快，但迄今还没有一个比较完整的模型，这一方面是由于ZnO晶粒间的显微结构比较复杂，不易准确检测；另一方面其导电过程和老化机理较复杂，不易精确模拟。

4）氧化锌压敏陶瓷电阻器的制造工艺　氧化锌压敏陶瓷电阻器的制造工艺与传统陶瓷工艺基本相同，其工艺流程如下：

配料→混合→造粒→成形→烧结→上电极→检测→组装→打印→入库

目前通过对ZnO粉体的改性来提高ZnO压敏陶瓷的压敏特性方面的研究越来越多，其中包括利用化学沉淀法、溶胶-凝胶法、激光加热法、气相法、超声喷雾高温分解法等制备性能优良的ZnO粉体，表3.5-8列出了不同制备方法的特点。

表3.5-8　制备ZnO粉体的不同方法对比

制备方法	制备过程	优点
化学沉淀法	在锌的可溶性盐中加入沉淀剂制成其不溶物，再通过加热分解制得ZnO粉体	工艺过程简单，制得的粉体粒径分布窄，分散性好
溶胶-凝胶法	前驱体（无机盐或金属盐）$\xrightarrow{水解}$溶胶$\xrightarrow{缩聚}$凝胶$\xrightarrow{干燥、烧结}$无机材料	可在较低的温度下制得所需产品；可制得多组分均匀混合物；可制得粒度均匀的高纯、超细粉末；操作工艺简单，无需昂贵的设备
激光加热法	空气气氛中用激光束直接照射锌片表面，经加热、气化、蒸发、氧化等过程制备ZnO纳米粉体	通过控制激光束的能量可以得到不同形状的ZnO粉体
气相法	包括气相反应合成法、气相热分解法、蒸发-凝聚法	原料金属化合物具有挥发性、易精制、而且生成物无需粉碎、纯化，粉末纯度高，分散性好；通过控制反应条件易得粒径分布窄的粉体
超声喷雾高温分解法	将可溶性锌盐溶液用载气喷入高温反应器中，锌盐经高温热分解后制得ZnO粉体	制备粒径分布均匀的纳米级粉体

目前制备低压ZnO压敏电阻的主要途径有：①利用高压配方，通过改变外形尺寸及工艺的方法来达到降低压敏电阻的目的。a）籽晶法，即通过在烧结料中添加一定数量的籽晶诱使晶粒生长，其缺点是籽晶的制备及筛选耗时长，工艺复杂，材料的均匀性差。b）叠层法：将许多薄的生坯印上电极后堆叠起来，压成块状，再切成小的生片，在一定的温度下烧结成瓷后在其侧面印上银电极，这样就得到两个外电极间等效厚度很小的压敏器件。片式低压ZnO压敏电阻具有体积小和通流容量大、表面安装性好、易实现低压化等优点，但是对制备工艺及设备的要求较高。目前商品化的片式低压ZnO压敏电阻，外形尺寸最小做到2 mm×1.25 mm，压敏电压最小为4 V，单脉冲（8/20 μs）峰值电流可达1000 A，能量耐量达3.1 J，非线性系数大于30，可广泛应用于集成电路。②寻找低压配方，降低晶界的击穿电压，同时使晶粒尺寸增大。目前主要是Bi_2O_3-ZnO-TiO_2体系，添加TiO_2作为晶粒生长促进剂。本研究所制备的低压ZnO压敏电阻，其压敏场强可低至9 V/mm，漏电流小于2 μA。

5）氧化锌压敏电阻瓷的相组成　氧化锌压敏电阻瓷的相组成与化学组成、工艺条件有关，在含Bi的现有氧化锌压敏电阻瓷（简称Bi系）中，主要由ZnO尖晶石和富Bi相组成。典型配方的相组成与化学组成有着密切的关系，通过化学组成可以控制相组成。实验发现，在$x \leqslant 30\%$（摩尔分数）的相组成范围，压敏陶瓷具有良好的非线性。如要制造强非线性压敏瓷，就必须控制x值在30%（摩尔分数）以下。

相组成与烧成条件的关系就是与烧成温度和冷却方式的关系，各种Bi系压敏陶瓷的相组成与烧成温度、冷却方式的关系如表3.5-9所示。

在ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3三元系中很易形成β-Bi_2O_3，但受冷却方式和Sb_2O_3的加入量影响很大，淬冷时β-Bi_2O_3能溶解大量ZnO和少量Sb_2O_3，但随炉冷却时，在78Bi_2O_3+19ZnO+Bi_2O_3组成范围内形成β-Bi_2O_3，有时伴有δ-Bi_2O_3。表3.5-10列出了各相在压敏陶瓷中的作用。

6）氧化锌压敏电阻器的应用　氧化锌压敏电阻器的用途很广，几乎渗透到各行各业。图3.5-23列出了它的主要应用领域。归纳起来有以下两个方面。

① 过压保护　各种大型整流设备、大型电磁铁、大型

表 3.5-9　Bi 系压敏陶瓷的相组成与烧成温度、冷却方式的关系

系统	组成/%	冷却速度	1 050℃，1 h	1 150℃，1 h	1 250℃，1 h	1 350℃，1 h
ZBS	92.5　2.5　5.0	Q	Z, X_{ZSO}, δ	Z, X_{ZSO}, δ	Z, X_{ZSO}, δ	Z, SP, δ
	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3$	SC	Z, PY, X_{ZSO}	Z, PY, X_{ZSO}	Z, PY, X_{ZSO}	Z, X_{ZSO}, PY
ZBS	92.5　5.0　2.5	Q	Z, PY, β, δ	Z, β, δ, X_{ZSO}	Z, β, δ, X_{ZSO}	Z, β, δ, SP
	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3$	SC	Z, PY, β, δ	Z, PY, β, δ	Z, PY, β, δ	Z, PY, β, δ
ZBSC	90.0　2.5　5.0　2.5	Q	Z, X_{ZSO}, δ	Z, X_{ZSO}, δ	Z, X_{ZSO}, δ	Z, SP, β, δ
	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3$	SC	Z, PY, X_{ZSO}, β	Z, PY, X_{ZSO}, β	Z, PY, X_{ZSO}, β	Z, SP, PY
ZBSM	90.0　2.5　5.0　2.5	Q	Z, SP, β, δ, X_{ZSO},	Z, SP, β, δ, X_{ZSO}	Z, SP, β, δ	X_{ZSO}, β
	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-MnO_2$	SC	PY	Z, PY, SP, β, δ	Z, PY, SP, β, δ	Z, SP, β, δ
ZBSCM	87.0　2.5　5.0　2.5　2.5	Q	Z, PY, SP, X_{ZSO}	Z, SP, β, δ	Z, SP, β, δ	Z, SP, PY
	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-MnO_2$	SC	Z, SP, β, δ, X_{ZSO}	Z, SP, β, PY	Z, SP, β, PY	β, δ
ZBSCr	90.0　2.5　5.0　2.5	Q	Z, SP, PY, β, X_{ZSO}	Z, SP, δ-SS	Z, SP, δ-SS	Z, SP, β, δ
	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Cr_2O_3$	SC	Z, SP, δ-SS, PY	Z, SP, C, PY	Z, SP, δ-SS, PY	Z, SP, β
ZBSCMCr	90.0　1.67　3.33　1.67　1.67　1.67	Q	Z, SP, C, PY, X_{BC}	Z, SP, δ-SS	Z, SP, δ-SS	Z, SP, δ, β
	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-MnO_2-Cr_2O_3$	SC	Z, SP, δ-SS	Z, SP, C, β, PY	Z, SP, C, β	Z, SP, β, δ
ZBSCMSn	90.0　1.67　3.33　1.67　1.67　1.67	Q	Z, SP, C, β, PY	Z, SP, β, δ	Z, SP, β, δ	Z, SP, β, δ
	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-MnO_2-SnO_2$	SC	Z, SP, PY, β, δ,	Z, SP, PY, β	Z, SP, β, PY	Z, SP, β, δ
ZBSCMCrSi	90.0　1.43　2.86　1.43　1.43　1.43　1.43	Q	X_{ZSO}	Z, SP, 玻璃, δ-SS	Z, SP, 玻璃	Z, SP, β, δ
	$ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-MnO_2-Cr_2O_3-SiO_2$	SC	Z, SP, PY, X_{ZSO}, β Z, SP, δ-SS, ZSi Z, SP, δ-SS, ZSi	Z, SP, δ-SS, ZSi	Z, SP, δ, β, ZSi	Z, SP, β Z, SP, 玻璃 Z, SP, δ, β, ZSi

表 3.5-10　压敏陶瓷中各相的作用

相的名称	作用
ZnO	系主晶相，由于施主元素 Al、Co、Sb 等的加入，使它成为 n 型半导体，室温电阻率为 0.5～2.7 Ω·cm。ZnO 晶粒对于 *I-V* 特性，尤其在大电流情况下，ZnO 晶粒上的电压降起决定性作用
尖晶石相	是不连续的小晶粒，位于晶粒边界，它对于压敏陶瓷的非线性不起直接作用，但由于该相和 ZnO 及富 Bi_2O_3 液相在高温下共存，它对各成分向各项的分配起作用，使富 Bi_2O_3 相有一特定的组成，并能控制沉积到晶粒边界处的 ZnO 晶粒的生长
焦绿石相	仅在加热过程中起到产生富 Bi_2O_3 液相的作用
富 Bi_2O_3 相	能溶解大量 ZnO 和少量 Sb_2O_3，促进液相烧结；富 Bi_2O_3 液相在晶粒边界结晶，溶有大量 ZnO 和少量 Sb_2O_3、Co_2O_3、MnO_2 等，对于产生高 α 值有作用；富 Bi_2O_3 液相含有 SiO_2 使液相黏度提高，Zn 离子迁移发生困难，故有抑制 ZnO 晶粒长大的作用

电机、通讯电路、民用设备在开关时，会引起很高的过电压，需要进行保护，以延长使用寿命。故在电路中接入压敏电阻可以抑制过电压。

此外，压敏电阻还可用于晶体管保护、变压器次级电路的半导体器件的保护以及大气过电压保护等。

② 稳定电压　由于氧化锌压敏电阻具有优异的非线性和短的响应时间，且温度系数小、压敏电压的稳定度高，故在稳压方面得以应用。

压敏电阻器可用于彩色电视接收机、卫星地面站彩色监视器及电子计算机末端数字显示装置中稳定显像管阳极高压，以提高图像质量。

(2) 其他压敏陶瓷

由于集成电路（IC）、大规模集成电路（LSI）等半导体器件的广泛采用，电子设备日趋小型化、多功能化，而由设备外进入的电源、信号以及空中进入的噪声浪涌、人体静电

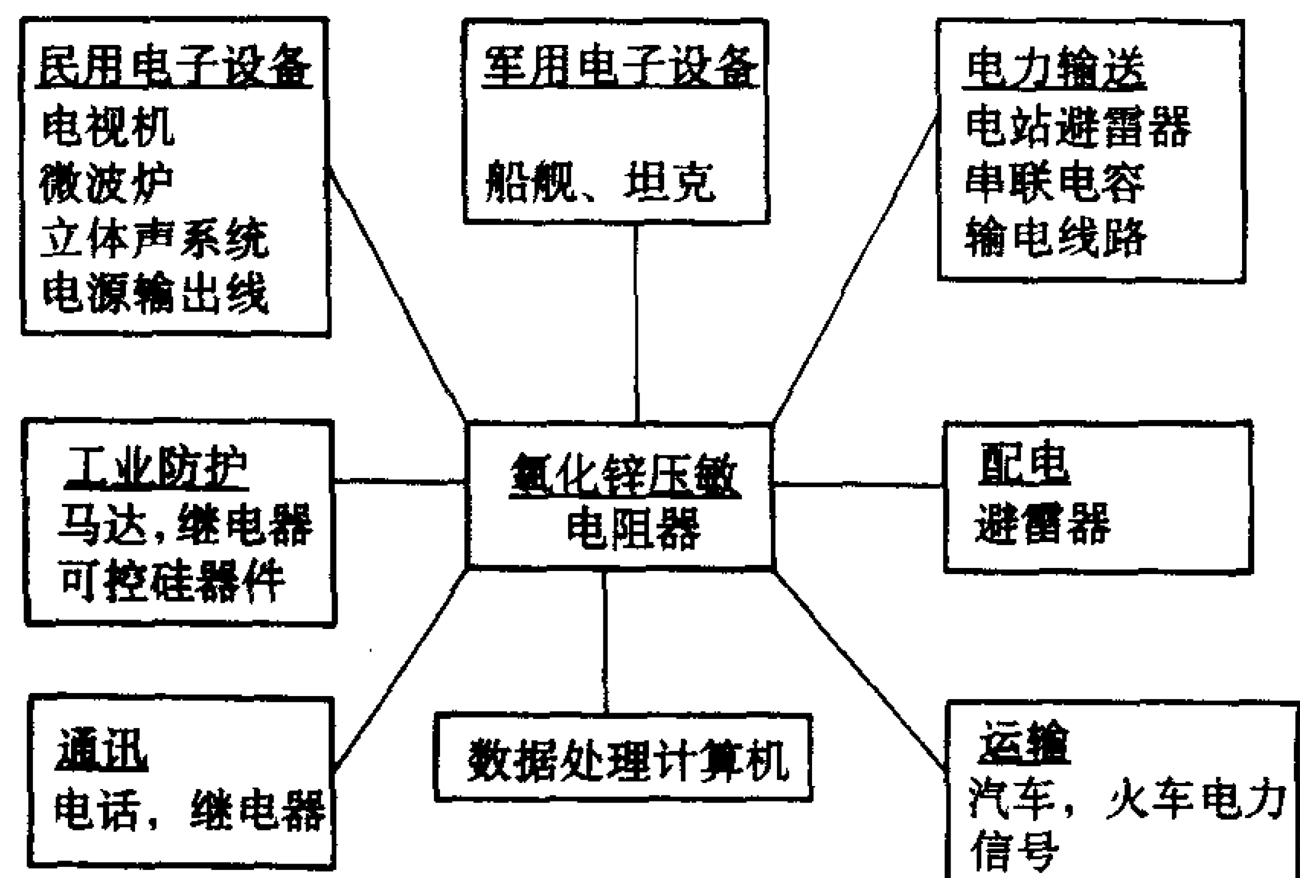


图 3.5-23　氧化锌压敏电阻器的应用领域

等，常使设备产生误动作或损坏半导体器件。氧化锌压敏电阻虽能吸收噪声，产生浪涌电流，但它的缺点是静电容小、响应慢，故噪声吸收性能差。由此，国外已研制开发了性能良好的压敏电阻器。

1）钛酸锶压敏陶瓷　钛酸锶压敏陶瓷以 $SrTiO_3$ 为主要成分，添加 Nb_2O_5、Y_2O_3 等，采用晶界层电容器制造工艺，于 1 200～1 500℃在还原气氛中烧成后，再于 900～1 200℃进行氧化处理，或者烧成后，用氧化物涂覆，进行高温扩散而成。

用钛酸锶压敏电阻瓷制造的电阻器其介电常数在 10 000 以上，非线性系数为 15 左右，耐浪涌电流 1 800 A/cm^2，静电容为氧化锌压敏电阻器的 10 倍以上，因此它的压敏特性良好。

2）二氧化钛压敏陶瓷　其制造工艺与钛酸锶压敏电阻器的工艺相同。这种材料具有压敏电压低、介电常数大等优点，可广泛用于微型马达的消噪以及继电器的触头保护、彩色显像管回路的放电吸收等。但由于这种材料的非线性系数较小（一般只有 3 左右），且性能稳定性差，使这种材料的开发受到局限。有研究表明，MnO_2 添加剂对提高二氧化钛压敏陶瓷材料的非线性系数有很大作用，但过量的 MnO_2 将使压敏电压显著升高。

3）二氧化锡压敏陶瓷　虽然 SnO_2 主要作为气敏材料来使用，但已有研究表明，新型的 SnO_2 压敏陶瓷显示出了优异的非线性电流－电压特性。该材料的压敏电阻非线性系数 α 很大（$\alpha \geqslant 70$），同时其压敏电压梯度 $E_{1\,mA}$ 高达 2 000 V/mm，有潜力成为新一代高性能的压敏陶瓷材料。

4）复合烧结独石压敏电阻器　材料工作者采用氧化锌和高介电常数材料薄片复合烧结的独石压敏电阻器，其特点是兼有氧化锌压敏电阻和高介电常数材料的各自特点。但在制作工艺过程中，必须注意将氧化锌和电容器材料的烧结温度调至一致。复合烧结独石压敏电阻瓷的不同烧结温度见表 3.5-11。

表 3.5-11　复合压敏电阻瓷的不同烧结温度

电容器材料	Zn 压敏电阻添加物（摩尔分数）/%	烧结温度/℃
DY_2O_3 掺杂 $BaTiO_3$	Sb_2O_3 1.0　Cr_2O_3 0.5　MnO 0.5　CoO 0.5　Bi_2O_3 0.5	1 350
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	Cr_2O_3 0.5　MnO 0.5　CoO 0.5　Bi_2O_3 0.5	1 250
$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$	Sb_2O_3 1.0　Cr_2O_3 0.5　MnO 0.5　CoO 0.5　Bi_2O_3 0.5	950～1 050

3　湿敏陶瓷

3.1　概述

（1）湿敏材料的分类

以湿敏材料制造的湿敏元件配以适当的电路即成为湿度传感器。根据湿敏材料的不同性能及其使用功能分类如下。

1）无机盐系，如 LiCl 电解质型。

2）有机高分子系，有电解质型（离子交换树脂）、膨润型、电容型。

3）半导体陶瓷系，有电容型、电阻型、阻抗型。

4）半导体，如半导体硅材料。

其中最常用的为半导体陶瓷系湿敏电阻型。湿敏电阻器的型号与命名方法同热敏电阻基本相似。

（2）湿敏陶瓷材料的主要性能要求

制作湿敏陶瓷必须满足如下性能要求。

1）电源频率范围　由于湿敏陶瓷材料要在交流电路或双向脉冲电路中工作，因此，在设计上为避免工频交流电对测量信号的干扰，对用作传感器的湿敏陶瓷材料折电源频率应选择远离 50 Hz 的范围。通常应选择 10 Hz 以下或 100 Hz 以上。

2）相对湿度（RH）区域　不同种类的湿敏陶瓷材料的相对湿度见表 3.5-12。

表 3.5-12　不同湿敏陶瓷材料的相对湿度　%

项目	高湿型	低湿型	全湿型
相对湿度	75	45	0～100

3）电阻率、介电常数　湿敏陶瓷材料的电阻率或介电常数随相对湿度的变化，最好是线性函数，也可以是对数函数关系，这种函数关系必须保持良好的稳定性和重复性。图 3.5-24 为一典型的湿敏陶瓷电阻材料（$MgCr_2O_4$-TiO_2 多孔陶瓷）的电阻率 ρ_v（体积电阻率）与 RH（相对湿度）的函数关系。

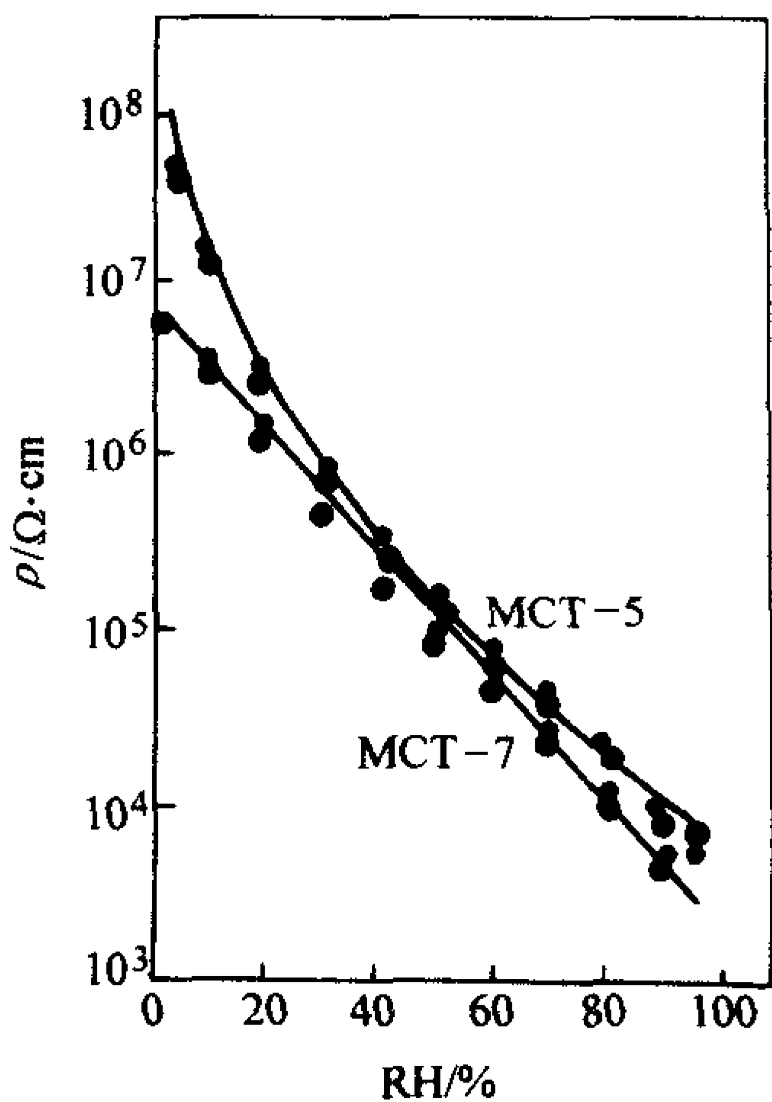


图 3.5-24　$MgCr_2O_4$-TiO_2 多孔陶瓷 ρ_r 与 RH 的关系

在正常试验条件（15～35℃，相对湿度 45%～75%，86～106 kPa）下，湿敏电阻通常应有的阻值变化在几千欧至几兆欧范围内，湿敏电容在几十至几千皮法范围内，因此，要求湿敏电阻材料的电阻率为 10^3～10^7 Ω·cm，介电常数为 2～10^3。

4）灵敏度　灵敏度通常以相对湿度变化 1%时，阻值或电容量变化的百分数表示，其单位为%/%RH。在不同的湿度范围，灵敏度往往不同，因此，常分别表示出不同湿度范围的灵敏度，如 $R_1\%/R_{40}\%=500$，$R_1\%/R_{80}\%=500$ 等。

5）响应时间　湿敏元件对湿度的响应速度用吸湿和脱湿时间表示，总称响应时间。当湿度由 0 或近于 0 增加至 50%时，达到平衡所需要的时间为吸湿时间。当湿度由 100%或近于 100%下降到 50%达到平衡所需的时间为脱湿时间。也可规定为湿度由 30%增加到 90%达到平衡所需的时间为吸湿时间，由 90%下降到 30%达到平衡所需的时间为脱湿时间。具体应以实际使用的条件为依据。一般吸湿响应快，脱湿响应较慢，即脱湿时间大于吸湿时间，如图 3.5-25 所示。图中横坐标为时间，纵坐标将阻值（或电容值）转换为相应的湿度。陶瓷湿敏元件响应时间大多数小于 30 s，有些可小于 1 s。

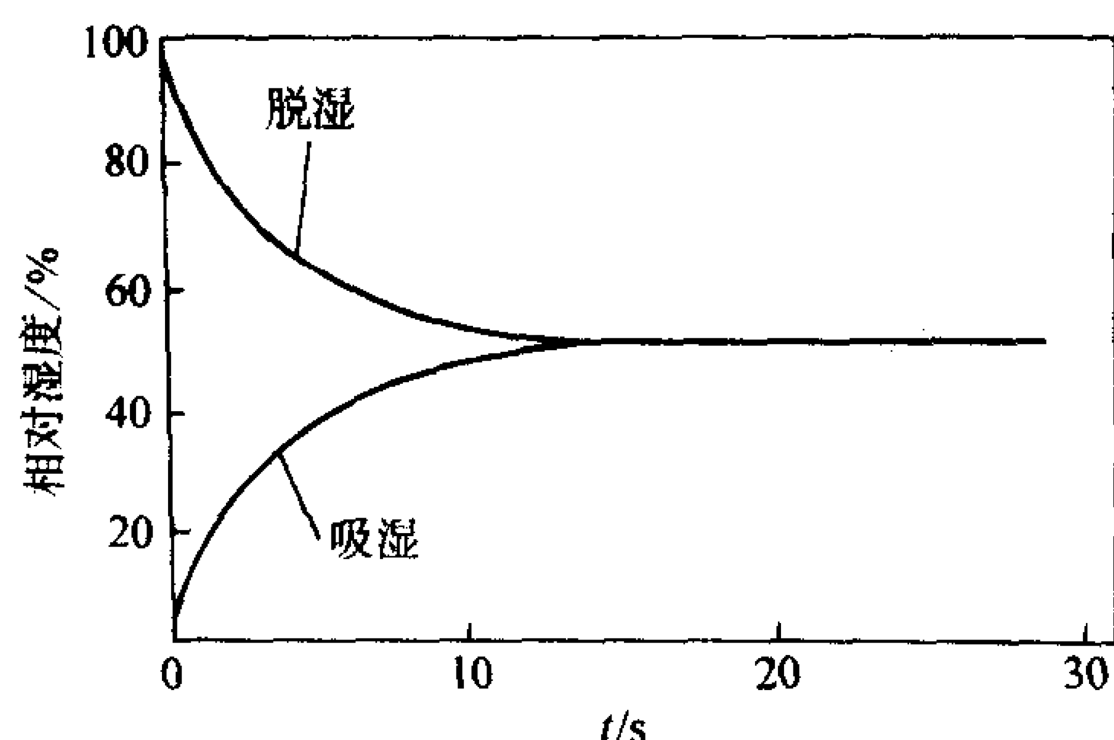


图 3.5-25 吸湿和脱湿时间与相对湿度的关系

6）电阻（或电容）的湿度系数 湿敏陶瓷的电阻（或电容）与温度的关系十分密切，因此，电阻（或电容）的温度系数是非常重要的参数。它定义为温度每变化 1℃，其材料常数的变化所对应的湿度变化，单位为%RH/℃。

7）抗老化性能 湿敏元件长时间在水气及空气中各种气体作用下，或使用于有油烟、灰尘、盐雾等环境中，性能就会下降，最后失去湿敏性能，这称为老化和失效。

有些湿敏陶瓷在性能下降或失效后其性能可经过"热清洗"予以恢复。所谓热清洗，就是把湿敏陶瓷加热到 400℃以上，使吸附在瓷体表面的物质脱附或烧掉，恢复其原来的吸附能力。

3.2 湿敏陶瓷的制造工艺

湿敏陶瓷材料种类繁多，化学组成复杂，如 $MgCr_2O_4$-TiO_2、ZnO-Li_2O-V_2O_5、TiO_2-Nb_2O_5 等。制造工艺除采用传统的烧结工艺外，还有涂覆膜型、厚膜型和薄膜型。

（1）$MgCr_2O_4$-TiO_2 系湿敏陶瓷

$MgCr_2O_4$-TiO_2 陶瓷的制造工艺可采用传统陶瓷的制造方法，但原料必须采用化学纯、分析纯级。其制造工艺流程如下：MgO，Cr_2O_3，TiO_2—称量—球磨—干燥—造粒—干压—烧结—切片—电极—引线—装配—测试。

图 3.5-26 是该陶瓷湿敏元件的结构。图中氧化钌电极是多孔性的，可焊上铂铱合金丝作为引线。然后将加热器、护圈和基座固定在一起。加热器是在瓷片周围绕制电阻加热丝而成的，又称坎瑟尔加热器。它能在 1 min 之内将瓷片表面加热到 450℃进行"热清洗"，能在有污染的环境中使用。

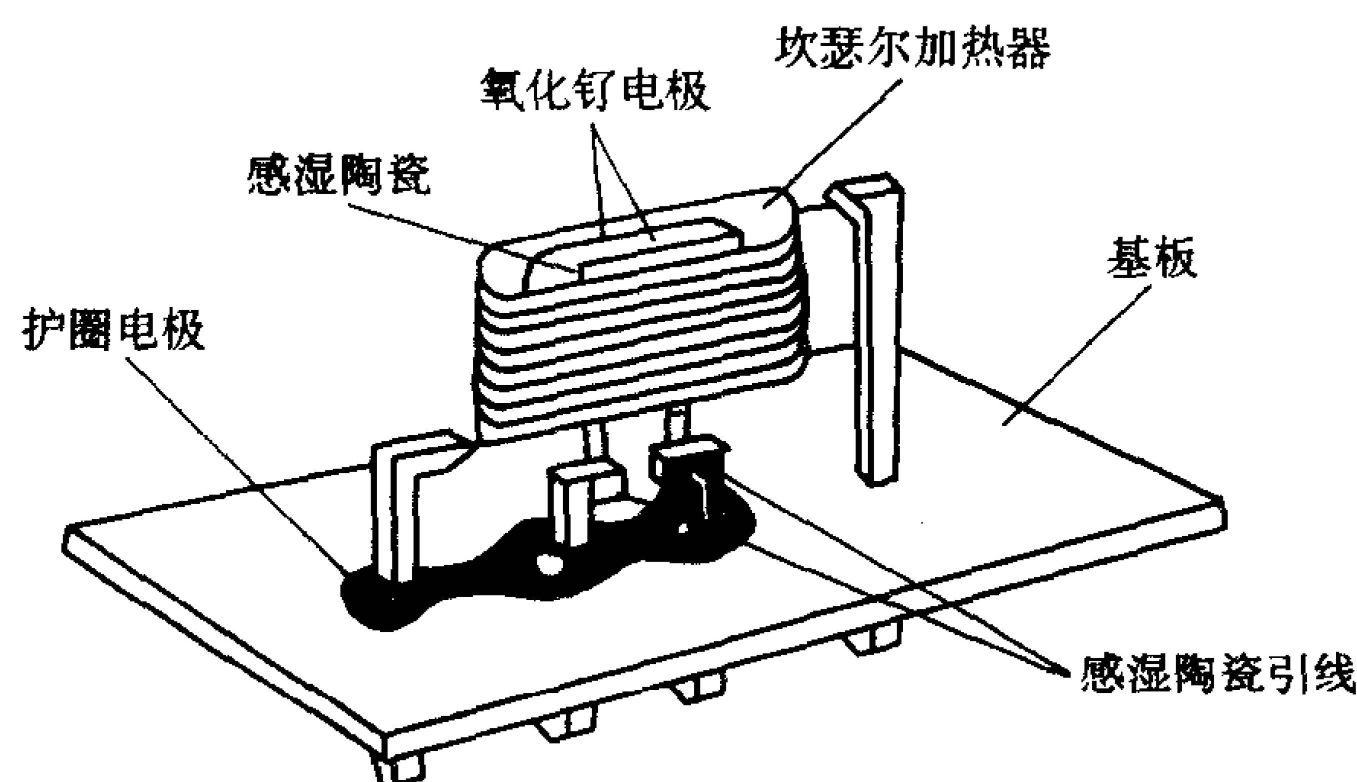


图 3.5-26 $MgCr_2O_4$-TiO_2 陶瓷湿敏元件结构

（2）厚膜型湿敏陶瓷

厚膜型湿敏陶瓷元件的制造工艺一般分两步，第一步为制备浆料。第二步为丝网印制感湿膜和电极。

原料采用纯度大于 99.9%的氧化物或碳酸盐。按配方称量，耦合成形，预烧，细磨，加入胶黏剂，用 165 目丝网印刷两次，煅烧后膜厚 45～50 μm。加热器的制作是在氧化铝基片一面，用 400 目丝网印刷。上、下电极的印刷工艺与加热器相同。最后将加热器、上下电极和感湿膜一起烧结。烧结温度一般不高于 1 200℃。

（3）薄膜型湿敏陶瓷

薄膜制造技术较早是采用真空蒸发法，在氧化铝或石英基片上形成半导体锗、硒等薄膜，面积约数平方毫米，厚 10^{-3}～10^{-1} μm。近来，采用高频（10 kHz～10 MHz）溅射法，在金属电极上蒸发金属氧化物膜、氮化物膜等。图 3.5-27 为溅射装置之一：反应溅射装置结构示意图。

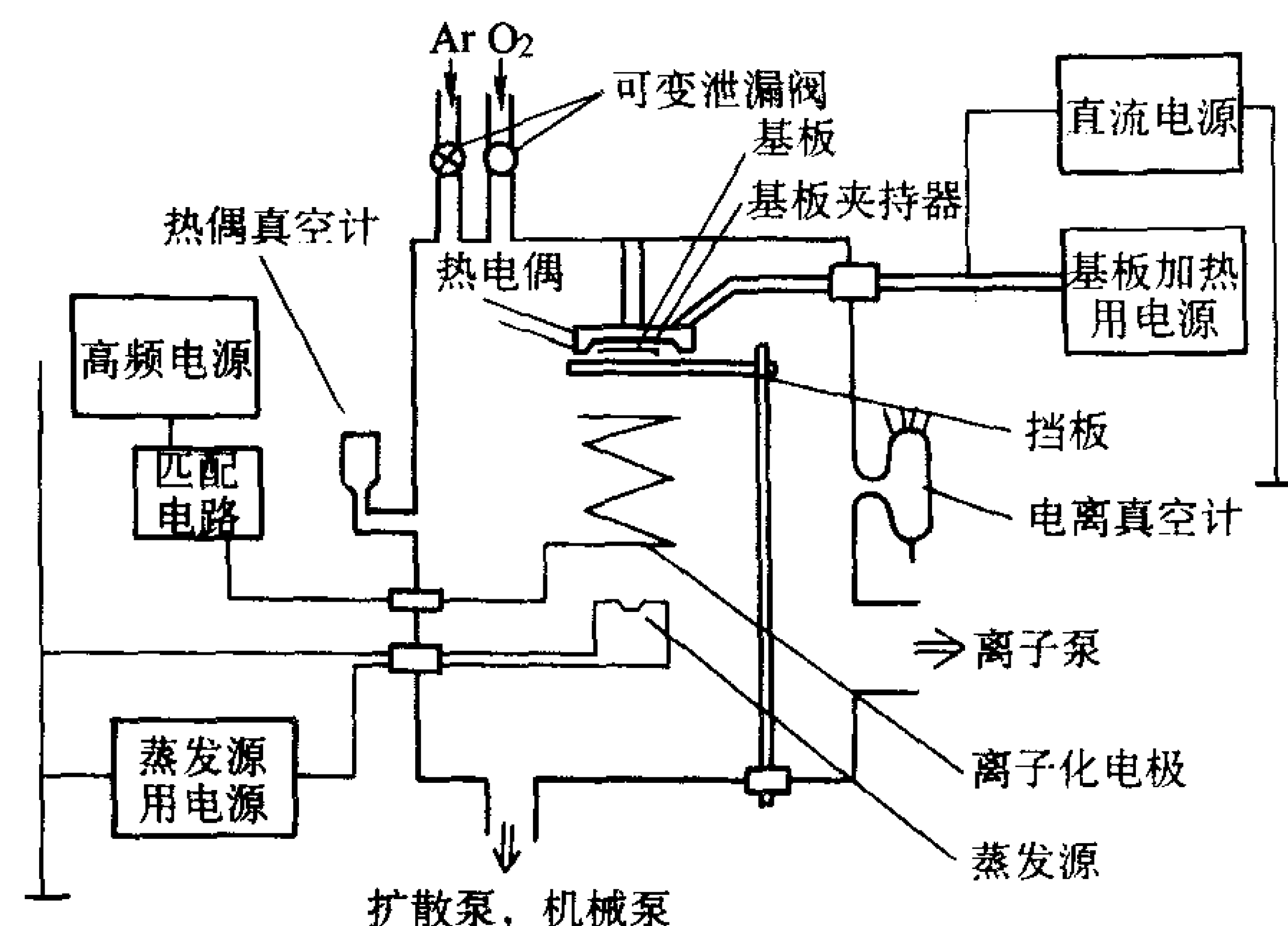


图 3.5-27 反应溅射装置结构示意图

薄膜型元件有电阻型和电容型。电容型元件的电容量与相对湿度有近似线性关系，因而受到重视。薄膜型湿敏电容的结构如图 3.5-28 所示。图中上电极厚（1～2）$\times 10^{-2}$ μm，下电极厚 2×10^{-1} μm，电极材料为 Au 或 Pd。介质膜厚 2 μm～0.2 mm，材料有 Al_2O_3、Ta_2O_5、Nb_2O_5、CaF_2、TaN 等。

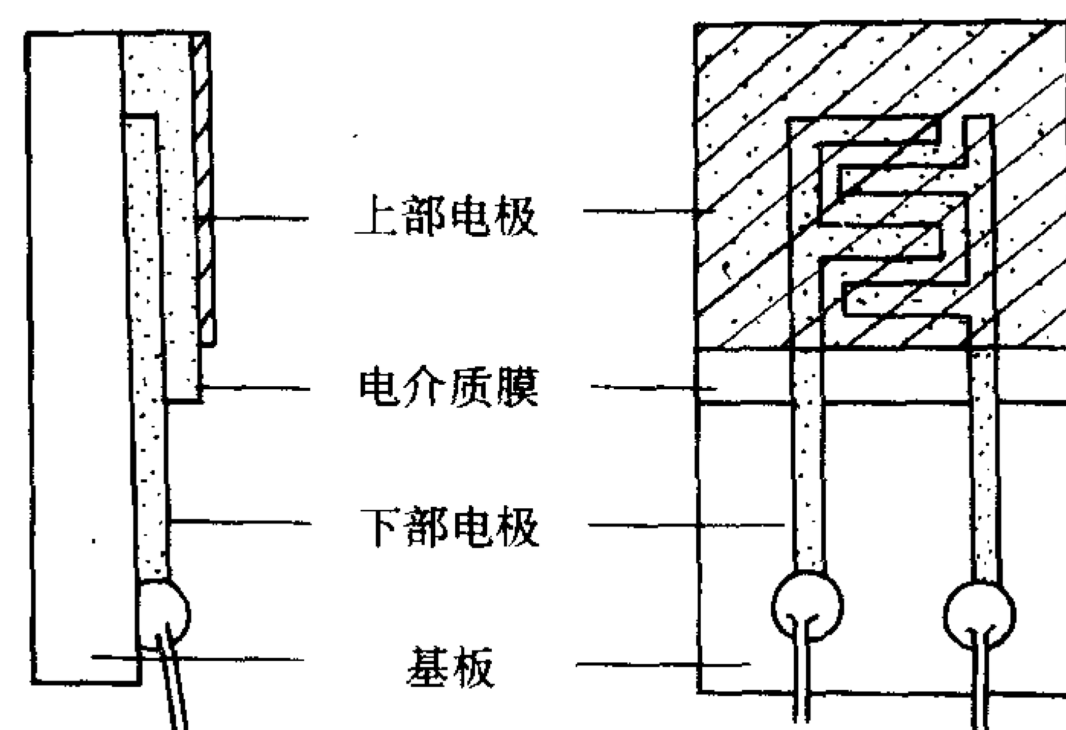


图 3.5-28 薄膜型湿敏电容的结构

3.3 湿敏陶瓷的性能

（1）$MgCr_2O_4$-TiO_2 系湿敏陶瓷

主晶相是 $MgCr_2O_4$，属尖晶石型，其主要性能如下。

1）多孔性 因 Cr 在高温下易挥发，故含 Cr 量高的金属氧化物很难烧结成高密度的瓷体。$MgCr_2O_4$-TiO_2 多孔陶瓷的主要性能见表 3.5-13。

表 3.5-13 $MgCr_2O_4$-TiO_2 系多孔陶瓷的主要性能

项目	参数	项目	参数
体积密度/理论密度/%	60～70	气孔率/%	30～40
平均晶粒尺寸/μm	1～2	平均气孔尺寸（10～10 μm）	1～3
比表面积/$m^2\cdot g^{-1}$	0.1～0.3		

2）半导体性　在高温下，Cr是以原子状态挥发，造成$MgCr_2O_4$中氧过剩，并提供大量受主能级，表现为p型半导体性。电阻率随着温度的升高而下降，具有负温度系数（NTC）特性，并影响这种材料的湿度温度系数。

3）湿敏特性　图3.5-29示出材料电阻率与相对湿度的关系。表明材料对吸附水非常灵敏，并有稳定的函数关系。由该曲线可确定湿度测量范围、正常状态下的电阻值（如50%RH时的阻值）、全湿度量程下的阻值范围及感湿灵敏度等重要参数。$MgCr_2O_4$-TiO_2湿敏陶瓷的主要性能见表3.5-14。

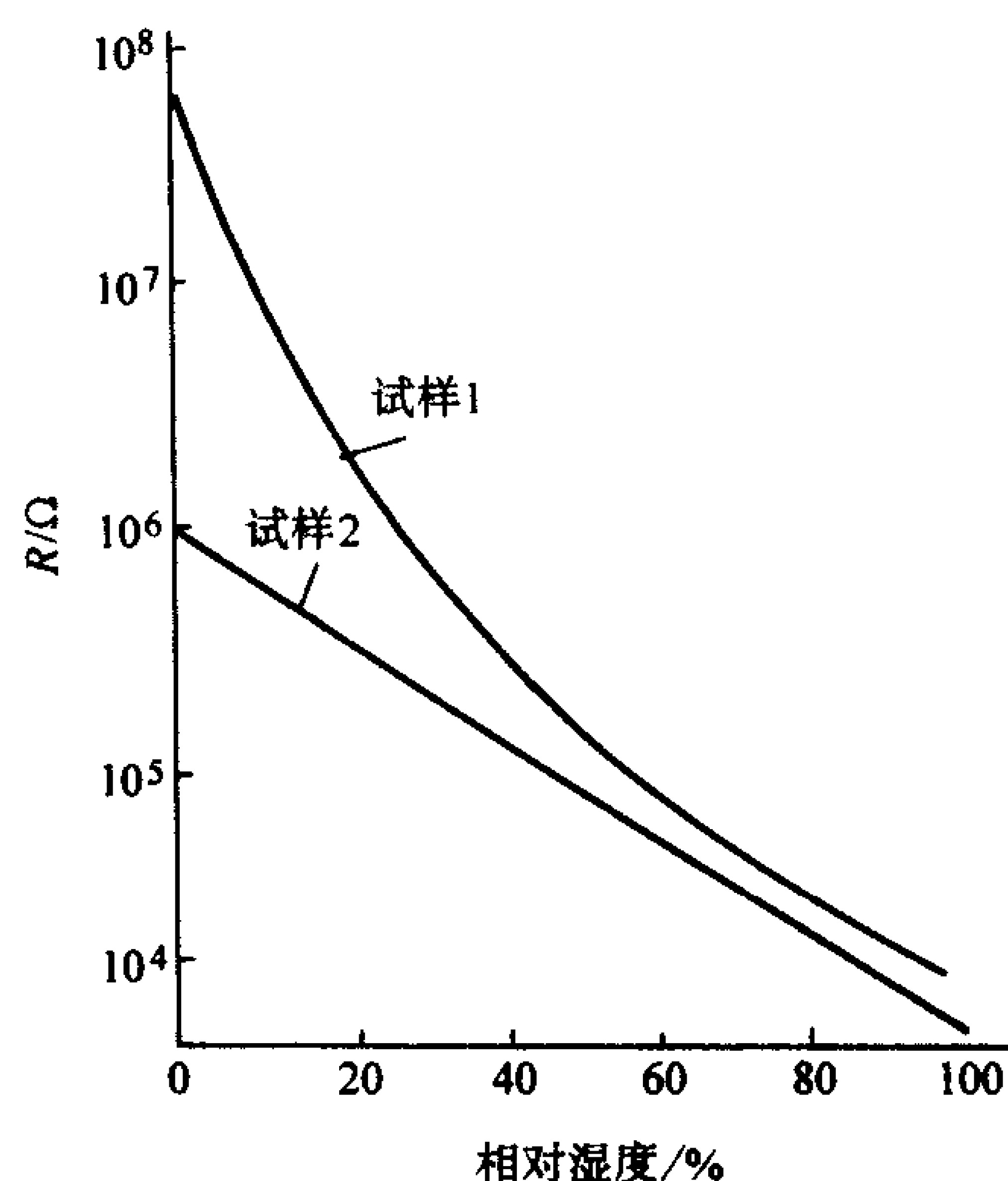


图3.5-29　$MgCr_2O_4$-TiO_2湿敏陶瓷电阻－相对湿度曲线

表3.5-14　$MgCr_2O_4$-TiO_2湿敏陶瓷的主要性能

项目	Ⅰ型（4×4×0.25）	Ⅱ型（2×2×0.20）
工作温度范围/℃	1～150	1～150
湿度量程（RH）/%	1～100	1～100
灵敏度		
R_1%	$9\times10^7\Omega$	2.2×10^7
R_1%/R_{20}%	50	2.6
R_1%/R_{40}%	500	7.6
R_1%/R_{80}%	1 500	23
R_1%/R_{90}%	4 300	67
响应时间/s		
吸湿	150%RH<10	150%RH<10
脱湿	9 450%RH<10	9 450%RH<10
工作电压/V	<10	<10
热清洗停止时电阻/kΩ	25	20
热清洗机构 工作电压/V	<10	<3
加热器电阻/Ω	25	20
加热时间/s	<60	<30

4）响应速度　前面图3.5-25示出$MgCr_2O_4$-TiO_2湿敏陶瓷的吸脱响应时间，可见，30 s已达到完全稳定。

5）滞后曲线　图3.5-30为该材料的升湿和降湿曲线，两者几乎重合，滞后很小，在±0.5%RH以内。

6）频率特性　电源频率对该材料湿度－电阻关系的影响示于图3.5-31。在10^4 Hz以下影响极小。

7）寿命　在各种严酷条件下的寿命试验表明材料的寿命特性很好，性能可靠。

8）湿度温度系数　图3.5-32为该材料在20～80℃范围内温度对电阻－湿度曲线的影响。在60%RH下湿度的温度系数约为3.8%RH/℃。

9）电压特性　测试电压在5 V以下时，其特性几乎与电压无关。施加电压大于5 V时，在高湿度情况下受焦耳热的影响。

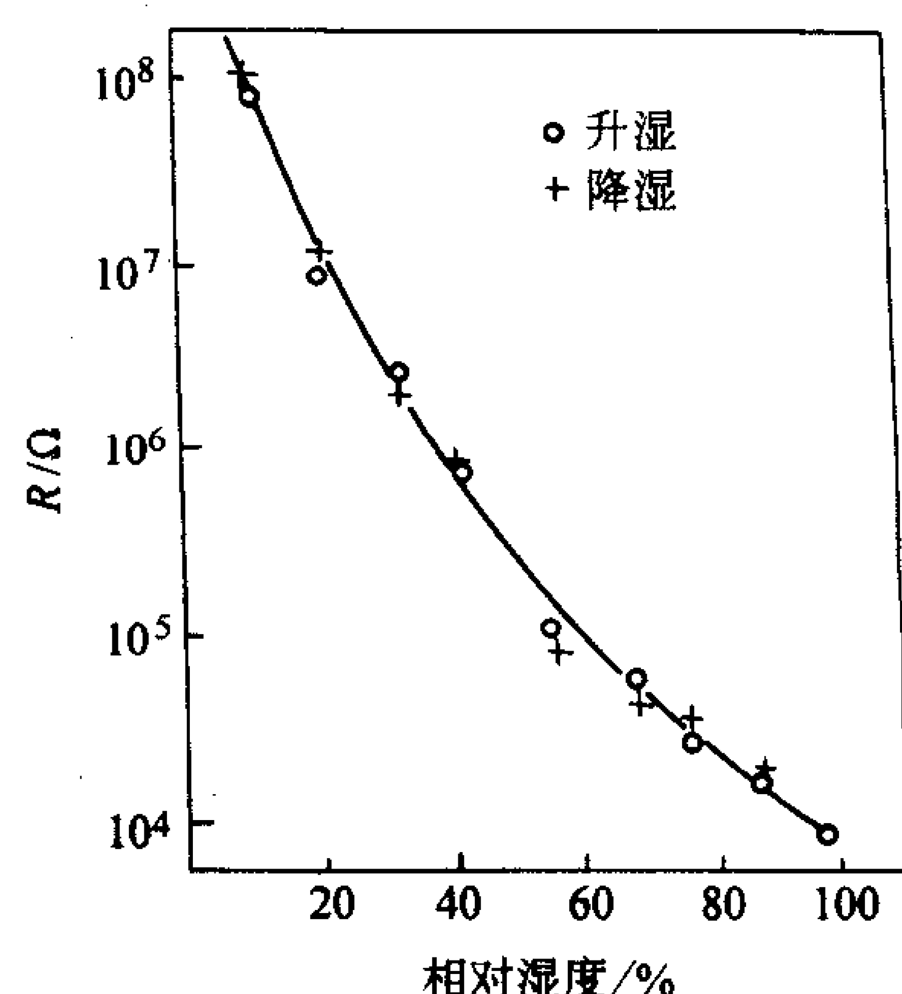


图3.5-30　$MgCr_2O_4$-TiO_2材料的滞后曲线

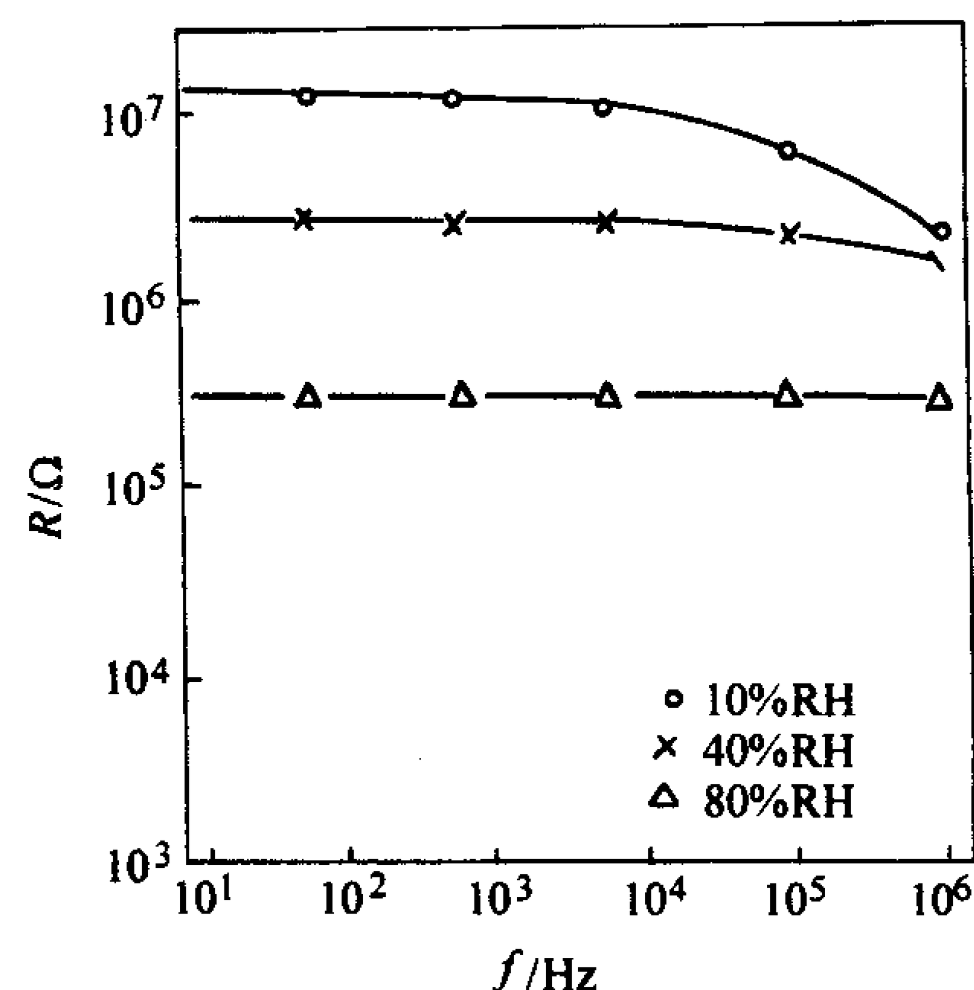


图3.5-31　$MgCr_2O_4$-TiO_2材料的频率特性

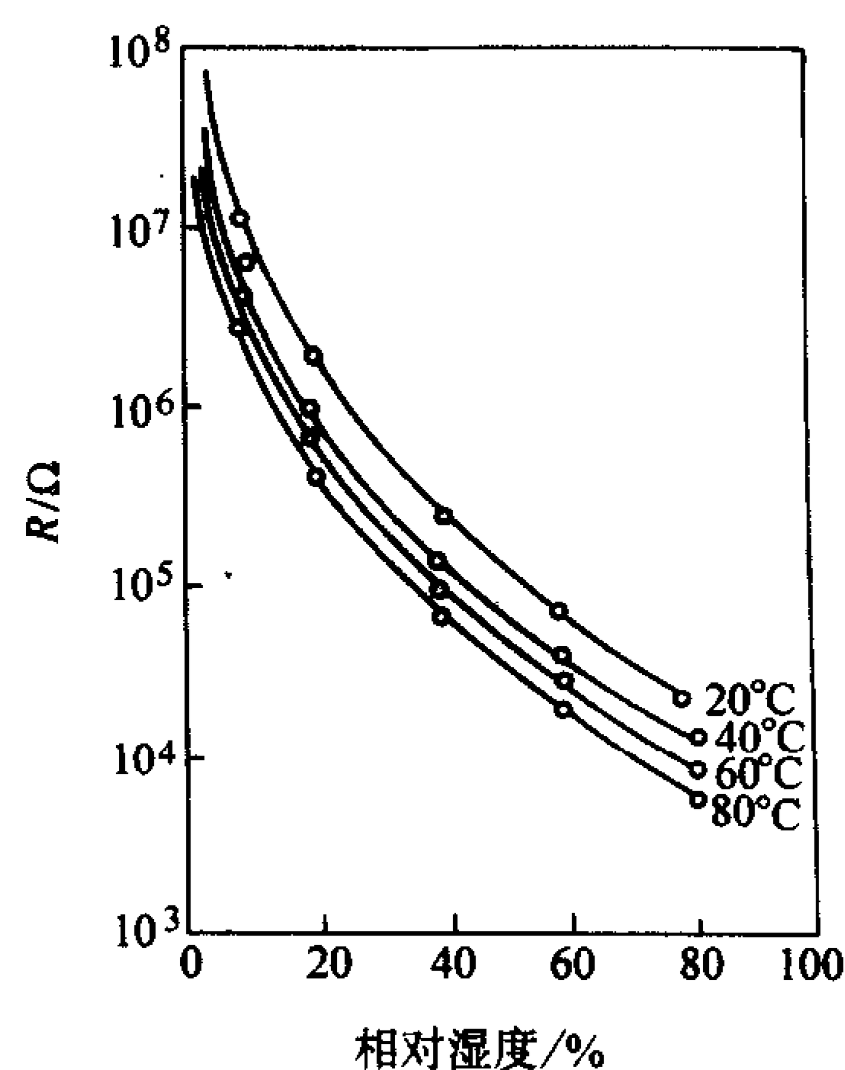


图3.5-32　温度对$MgCr_2O_4$-TiO_2电阻－湿度曲线的影响

在$MgCr_2O_4$-TiO_2系统中，TiO_2的含量变动在很宽的范围（1%～30%，摩尔分数），湿敏性都较好。

（2）厚膜湿敏电阻

几种厚膜湿敏电阻材料的性能见表3.5-15。

表 3.5-15　几种厚膜湿敏电阻材料的性能

湿敏材料	晶体结构	烧结温度/℃	电阻率（在50%RH）/Ω·cm	灵敏度/%	电阻温度系数/$10^{-2}K^{-1}$
$MnWO_4$	钨锰矿型	900	6.210	14.5	0.29
$NiWO_4$	钨锰矿型	900	5.710	13.6	0.26
$ZnCr_2O_4$	尖晶石型	1 400	3.910	14.5	0.25
$MgCr_2O_4$	尖晶石型	1 300	2.510	9.2	0.13
$CoTiO_3$	钛铁矿型	1 100	3.610	7.2	
$MnTiO_3$	钛铁矿型	1 200	1.310	7.7	
$BaNiO_3$	钙钛矿型	1 000	1.310	8.0	
$FeSb_2O_6$	三细屑磨型	1 000	7.310	5.6	

（3）薄膜湿敏电阻

多孔氧化铝薄膜湿敏电阻材料的电容－湿度曲线如图3.5-33所示。

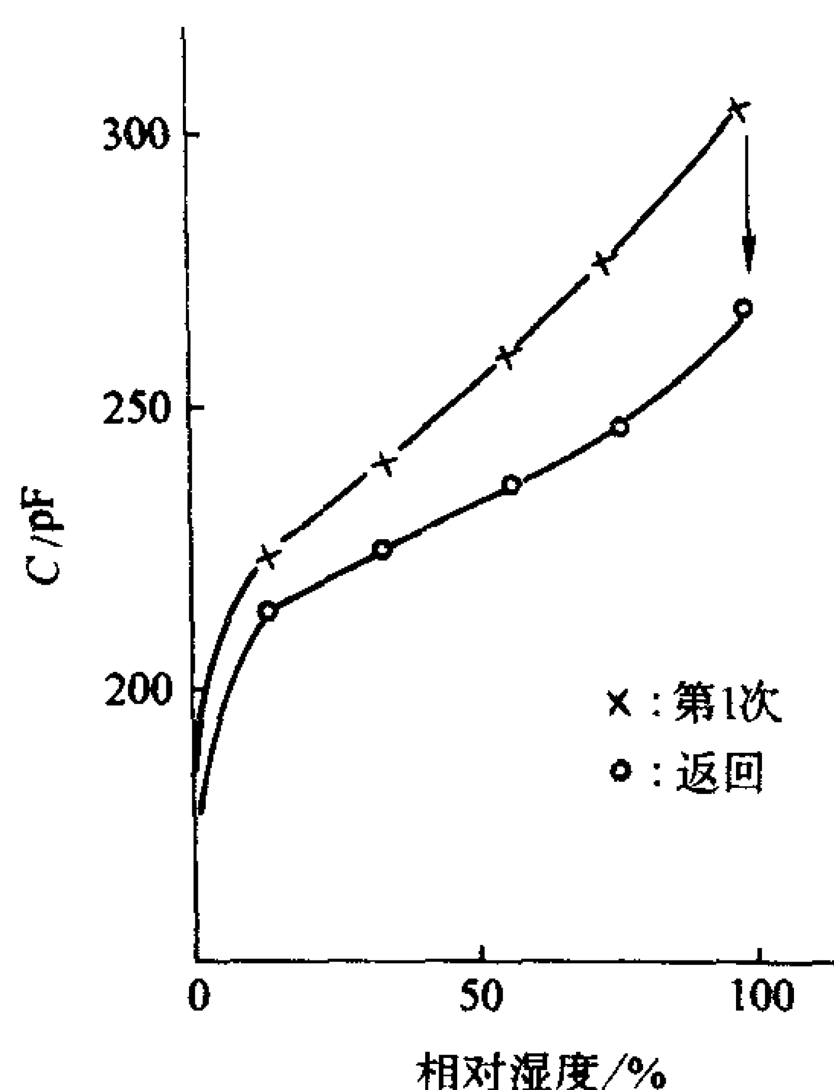


图 3.5-33　多孔氧化铝薄膜湿敏电阻材料的电容（C）与相对湿度（RH）的关系曲线

3.4　湿敏陶瓷的检测

（1）湿度的表示方法

气体中存在水蒸气的量可用水蒸气分压表示，气体中存在的最大水蒸气分压叫饱和蒸汽压。饱和蒸汽压与温度有关，其单位为 Pa。

1 m^3 气体中含有水汽的质量（g）称为绝对湿度，单位为 g/m^3。

气体中水蒸气压与同一温度下饱和水蒸气压之比称为相对湿度，单位为%。

气体冷却到结露的温度称露点，单位为℃。湿度越小，露点越高。

（2）湿度的测量方法

测定湿敏陶瓷元件的湿敏特性所用的设备由测量电路和标准湿度发生器构成。测量原理是将被测量的湿敏元件放在标准湿度环境中，用测量电路测出它的物理量（电阻、电容或阻抗）随标准湿度的变化，绘出与图3.5-29类似的电阻（或其他物理量）－相对湿度关系曲线。标准湿度的产生有饱和盐溶液法和精密湿度发生器法。

1）饱和盐溶液法　带有未溶解的盐晶体的饱和溶液，在一定的温度下具有一定的蒸汽分压。盐的纯度、水的纯度、溶液温度及蒸汽温度之间的平衡、溶液和气体的流动情况等对蒸汽分压都有影响。

2）精密湿度发生器法　精密湿度发生器有多种类型，较简单的一种如图3.5-34所示。图中 Q_W 为精密流量计读出的流量，Q_D 为干气流量，p_s 为饱和槽的总压力，e_s 为饱和槽的饱和蒸汽压，p_r 为试验槽的总压力。

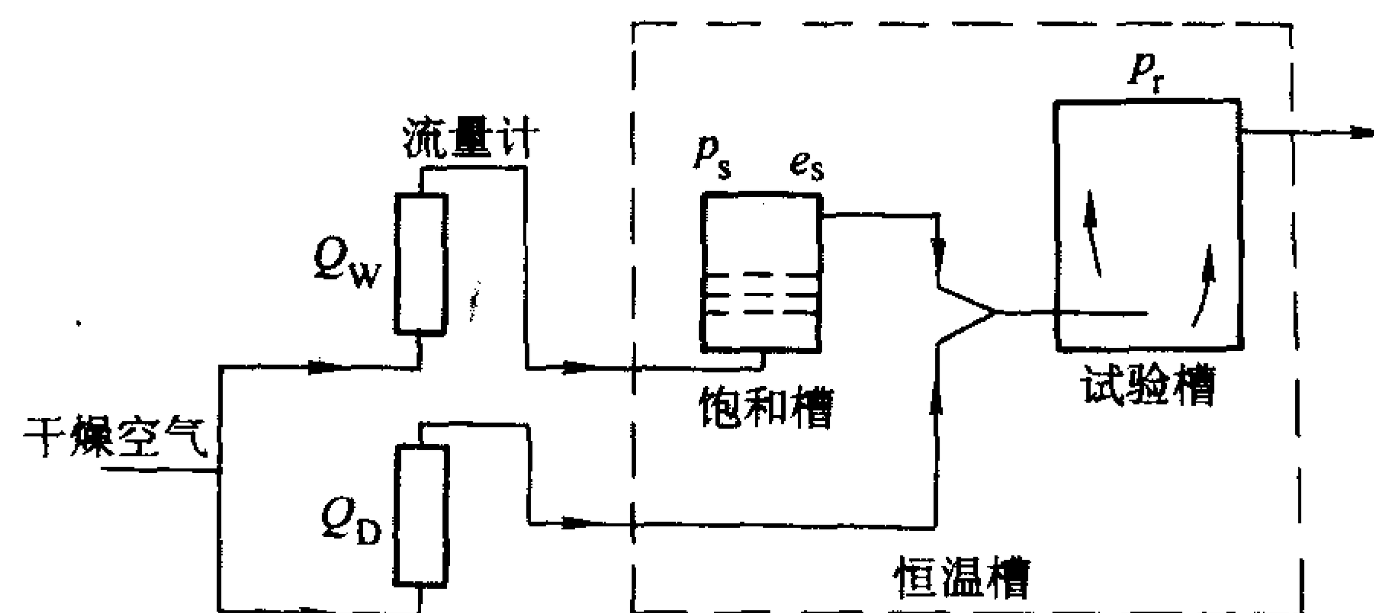


图 3.5-34　精密湿度发生器原理

通常在试验槽中放入经过校准的湿度计以便比较。测量电路可用电桥电压和电压比较电路。

（3）使用寿命

$MgCr_2O_4$-TiO_2 湿敏陶瓷使用寿命的检验方法有以下几种：

1）在150℃、5 V（AC）电压下使用10 000 h；

2）在100%RH下放置60 s后，在3 V（AC）电压下热清洗40 s，循环250 000次；

3）在油蒸气中暴露30 s后，在3 V（AC）电压热清洗40 s，循环250 000次；

4）在浓度＜10^{-5}硫化氢、酱油蒸气及其他有机蒸气中放置。由于该材料可以热清洗恢复功能，不受多种污染的影响，寿命较长。

3.5　湿敏陶瓷的应用

湿敏陶瓷的应用很广，其应用范围如图3.5-35所示。

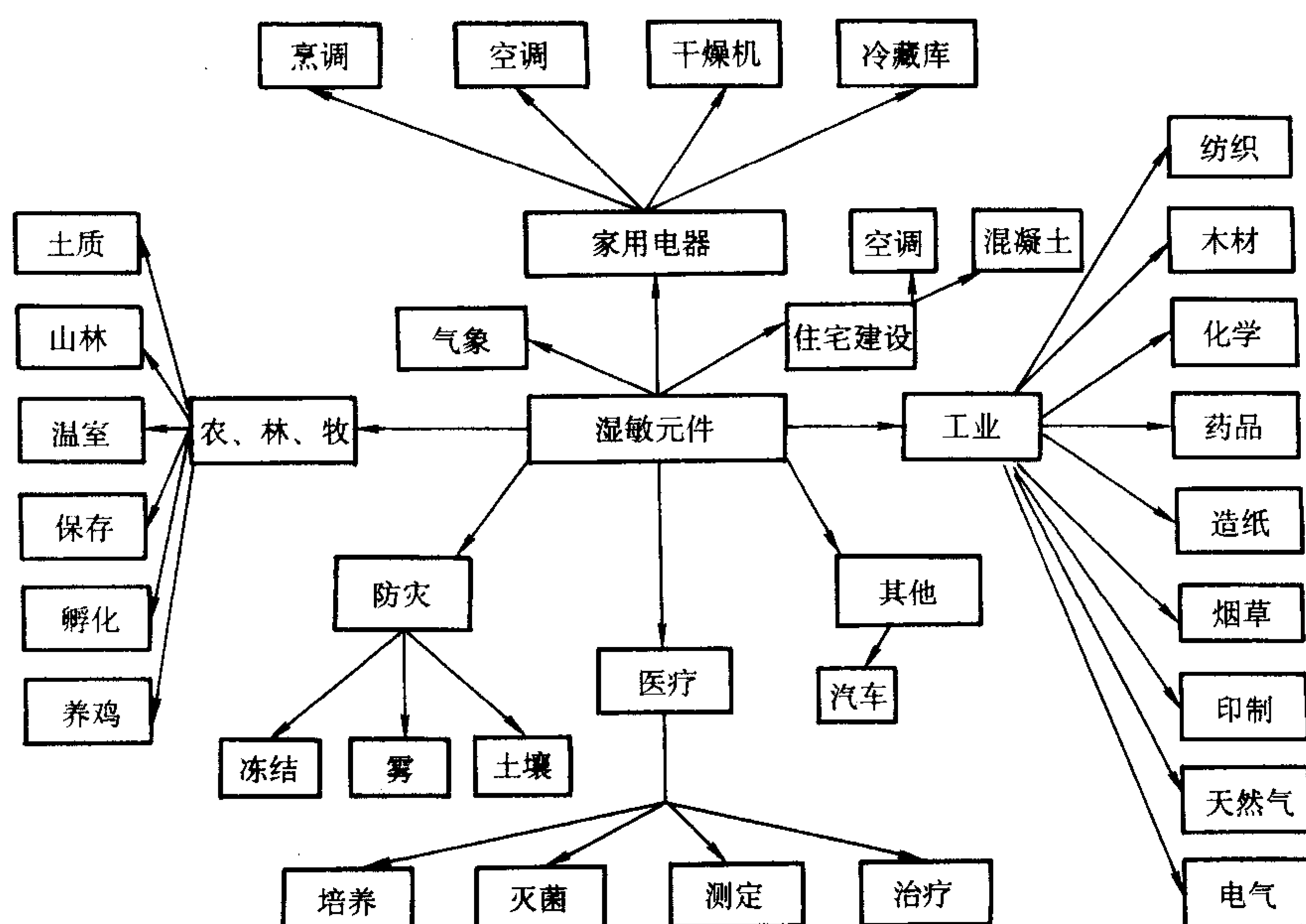


图 3.5-35 湿敏陶瓷的应用范围

4 气敏电阻陶瓷

4.1 概述

气敏电阻陶瓷是一种功能陶瓷材料，这种材料在一定的条件下其物理化学性质将随外界气体种类和浓度变化而变化，其主要的成分是一些金属氧化物。气敏电阻元件是较为理想的可燃、有毒气体的检测工具。

（1）气敏陶瓷的种类

气敏陶瓷大致可分为以下三种。

1）半导体式气敏陶瓷　这类材料对气体发生吸附化学反应而产生电导率的变化，它是开发最早和应用最广泛的气敏材料之一。半导体式气敏陶瓷按作用机制可分为表面效应型和体效应型；按结构可分为烧结型、厚膜型；按加热方式可分为直热式和旁热式；按所用主要原料可分为 SnO_2 型、ZnO 型、γ-Fe_2O_3 型、α-Fe_2O_3 型、钙钛矿化合物型、TiO_2 型等。

2）接触燃烧式气敏陶瓷　接触燃烧式气敏陶瓷元件系用铂金丝作母线，表面用陶瓷涂层、催化剂材料、防晶粒生长材料以及防催化剂中毒材料等涂层所制成。

3）固体电解质型气敏陶瓷　固体电解质是一类介于固体和液体之间的奇特固体材料，其主要特征是它的离子具有类似于液体电解质的快速迁移特性。

（2）气敏陶瓷的主要性能指标要求

气敏陶瓷元件的制造必须符合如下性能指标要求。

1）初始电阻　指在室温下，在清洁空气中或一定浓度的检测气体中气敏元件的电阻。

2）灵敏度　表示气敏元件对被测气体的敏感程度。灵敏度可由如下两式表示：

$$灵敏度 = R_{air}/R_{gas} 或灵敏度 = R_{c_1}/R_{c_2} \qquad (3.5\text{-}24)$$

式中，R_{air} 为气敏元件在清洁空气中的电阻值；R_{gas} 为通入被测气体时气敏元件的电阻值；R_{c_1} 为被测气体浓度为 0.1% 时气敏元件的电阻值；R_{c_2} 为通入被测气体时气敏元件的电阻值。

3）响应时间　表示气敏元件对被测气体的响应速度。一般用通被测气体后至元件电阻值稳定所需要的时间。

4）恢复时间　指被测气体解吸所需要的时间，也称脱附时间。它代表对被测气体解吸的快慢。恢复时间的长短对气敏元件的响应特性有直接影响。

5）工作温度　气敏元件多属化学敏感元件，因此需要创造一个适当高的温度条件才能工作。且要求元件在工作温度下，元件的阻值比较稳定，加热温度波动时，不致使元件阻值波动，同时接触被测气体时元件灵敏度高。

6）寿命　元件能正常工作的时间称为它的寿命。影响寿命的因素可能有催化剂的老化、中毒、气敏材料使用过程中晶粒的长大。

4.2 典型的半导体式气敏陶瓷

（1）二氧化锡气敏陶瓷

1）SnO_2 粉料的制备　二氧化锡气敏陶瓷以超细 SnO_2 粉料为基本原料，粉料越细，比表面积越大，对被测气体越敏感。

制作高分散的 SnO_2 超细粉料的方法有锡酸盐分解法、金属锡燃烧法、等离子体反应法及化学共沉淀物热分解法等。

2）添加剂的作用　二氧化锡气敏陶瓷所用添加剂多为半导化添加剂，它们是 Sb_2O_3、V_2O_5、MgO、PbO、CaO 等。二氧化锡气敏陶瓷用添加剂的作用见表 3.5-16。

表 3.5-16 二氧化锡气敏陶瓷用添加剂的作用

添加剂	加入量（摩尔分数）/%	作　用
Sb_2O_3、V_2O_5	0.5～3.0	降低起始阻值，使之半导化
涂覆 MgO、PbO、CaO		加速解吸
CdO、PbO、CaO		延缓烧结，改善老化性能
Pd（钯石棉、$PbCl_2$）Mo、（钼酸、钼粉）、Ga、CeO_2 等活化性催化剂		这类材料也称催化剂，提高对常温下工作时烟雾的灵敏度
掺加 Pb，使元件生成 PbO		促使气体在低温下解吸，并使还原性气体氧化，提高元件的灵敏度，加速还原再氧化作用
SiO_2		防止晶粒长大，使灵敏度恒定，延长使用寿命

各种气敏陶瓷用添加剂见表3.5-17。

表3.5-17　各种气敏陶瓷用添加剂

基　材	添加剂	被测试气体	使用温度/℃
SnO_2+SnCl_4	PdO、Pd	CO、C_3H_8、C_2H_5OH	200~300
SnO_2	Pd、过渡金属	CO_2、C_3H_8	200~300
SnO_2	$PdCl_2$、$SbCl_3$	CH_4、C_3H_8、CO	200~300
SnO_2	PdO、MgO	还原性气体	150
SnO_2	Sb_2O_3、TiO_2	液化石油气、城市煤气	250~300
SnO_2	Sb_2O_3、MoO_3	液化石油气、城市煤气	250~300
	TiO_2、Tl_2O_3	C_2H_5OH、CO	
SnO_2	稀土金属类	C_2H_5OH系气体	250~300
SnO_2	V_2O_5	C_2H_5OH、丙酮	250~400
SnO_2	Ti、Nb	C_3H_8	280
SnO_2	ThO_2	CO	200
SnO_2	Rh	H_2	97
SnO_2	Bi_2O_3、WO_3	碳氢还原性气体	200~300
SnO_2	Cd	NO_2	290
		H_2	450
SnO_2	La_2O_3	H_2S	100
		C_6H_6	400
SnO_2	In+V	NO_2	200
		CO	200
SnO_2	Bi	H_2	400
		NO_2	240
ZnO		还原性、氧化性气体	
ZnO	V_2O_5、Ag_2O	C_2H_5OH、丙酮	250~400
ZnO	Pd、Pt	可燃性气体	
γ-Fe_2O_3		C_3H_8	350
γ-Fe_2O_3	Pt、Ir	可燃性气体	250
α-Fe_2O_3		可燃性气体	400~420
$BaTiO_3$	SnO_2、ZnO、稀土类	排气气体	100~400

3）二氧化锡气敏陶瓷的性能　二氧化锡气敏陶瓷有如下特点。

优点：

① 元件的阻值变化与气体浓度成指数关系，在低浓度范围内，这种变化十分明显，非常适宜于对低浓度的检测；

② SnO_2的物理、化学稳定性好，耐腐蚀，寿命长；

③ SnO_2对被检测气体吸附、脱附（解吸）时间短；

④ 元件结构简单，成本低，可靠性高，耐振动，抗冲击性能好；

⑤ 灵敏度高，不需复杂设施，待测气体可通过气敏元件的阻值变化直接转化成信号；

⑥ 工作温度低，为250~300℃。

缺点：选择性较差，器件的重复性不理想，不利于集成化、多功能化。

二氧化锡气敏陶瓷主要用于对有毒气体和可燃性气体进行检测，其应用与性能见表3.5-18。

表3.5-18　二氧化锡气敏陶瓷的应用和性能

被测试气体	报警体积分数/%	响应时间/s	恢复时间/s
天然气	0.05~1	≤40	≤40
液化石油气	0.017~0.42		
人工煤气、发生炉煤气	0.04~0.25		
焦炉煤气	0.08~0.5		
水煤气	0.025~0.15		

二氧化锡气敏陶瓷中加入各种催化剂，还可探测甲烷、氢气、硫化氢、乙醇、烟气等多种气体。

（2）氧化锌系气敏陶瓷

1）制造工艺要求　为了提高氧化锌气敏陶瓷元件的灵敏度，也必须加入适量的催化剂，掺Pt的氧化锌气敏元件对异丁烷、丙烷、乙烷等碳氢化合物有较高的灵敏度，碳氢化合物中碳元素数目越大，灵敏度越高。掺Pd的氧化锌气敏陶瓷元件对H_2、CO灵敏度较高，对碳氢化合物灵敏度较差。掺Ag的氧化锌气敏陶瓷元件对乙醇、苯和煤气较灵敏，且成本也低。加入Cr_2O_3，可使氧化锌气敏陶瓷元件达到初始稳定状态所需的时间和恢复时间缩短，提高可靠性和长时间稳定性。

2）氧化锌气敏陶瓷元件的性能　氧化锌气敏陶瓷元件最突出的优点是气体选择性强，其缺点是元件的使用工作温度较高。

（3）三氧化二铁系气敏陶瓷

三氧化二铁系气敏陶瓷是体控型气敏元件，它与常用的SnO_2和ZnO相比无需添加贵金属催化剂即可达到实用化的要求，因而自20世纪80年代以来已进行了大量的研究工作。Fe_2O_3的两种变体γ-Fe_2O_3、α-Fe_2O_3均可用作气敏材料。通常认为尖晶石型的γ-Fe_2O_3的气敏性大于刚玉型的α-Fe_2O_3。

γ-Fe_2O_3是亚稳态结构，高温将转化成α-Fe_2O_3，遇还原性气体能转化成Fe_3O_4。

γ-Fe_2O_3是一种n型金属氧化物半导体，具有反尖晶石结构，在还原气体中易生成Fe_3O_4，Fe_3O_4有很大的电导率，这是由于八面体位置上Fe^{3+}和Fe^{2+}间的电子交换造成的，即$Fe^{3+}+e \rightleftharpoons Fe^{2+}$。

γ-Fe_2O_3对丙烷气体较灵敏，但对甲烷不灵敏。

α-Fe_2O_3气敏陶瓷元件的化学稳定性好，但是把α-Fe_2O_3制成超细晶体则能产生气敏效应。α-Fe_2O_3对甲烷乃至异丁烷都非常灵敏，对水蒸气和乙醇等却不灵敏。

1）制造工艺要点　制造α-Fe_2O_3气敏元件需采用特殊的工艺，以制成晶粒尺寸小至0.05~0.2 μm、气孔率高达65%的多孔α-Fe_2O_3烧结体。通常，用含有SO_4^{2-}的铁盐通过湿法处理制备而得的α-Fe_2O_3有很好的气敏特性。残存的SO_4^{2-}能促使α-Fe_2O_3微晶的形成，且结晶度低，比表面积很大。另外，在制备过程中，加入四价金属Ti、Zr、Sn等，能抑制α-Fe_2O_3晶粒的生长和结晶度，从而获得细晶α-Fe_2O_3陶瓷，比表面积可达125 m^2/g，平均粒径约为0.01 μm。

2）三氧化二铁系气敏陶瓷的性能　三氧化二铁系气敏陶瓷的最大特点是不用贵金属作催化剂，也可以有较高的灵敏度，高温下热稳定性好。γ-Fe_2O_3的工作温度约为400~420℃。

α-Fe_2O_3作家庭用可燃气体报警器非常合适。因它对水蒸

气和乙醇等不灵敏，故不会因为水蒸气及酒精的存在而误报。

(4) 其他气敏陶瓷

1) 复合氧化物系　主要是钙钛矿型的稀土族过渡金属氧化物，如 $LaNiO_3$ 和（$Ln_{0.5}Sr_{0.5}$）CoO_3（Ln、La、Pr、Sm、Gd 等），适于对乙醇的检测。

2) 氧化钒系　在 V_2O_5 中掺 Ag，如 $Ag_{0.04}$。V_2O_5 对 NO_2 灵敏度很高，对 H_2、CO、NH_3、SO_2、异丁烷等几乎无反应。

3) 氧化镍、氧化钴系　氧化镍、氧化钴系是 p 型半导体，在氧分压增加时，电导率下降，用它测量氧分压的变化比 n 型半导体二氧化锡、氧化锌更优越，适合控制内燃机的空（气）/燃（料）比，工作温度需在 1 000℃左右，基本适用于汽车尾气排放系统。

此外，还有 TiO_2、$BaTiO_3$、WO_3、In_2O_3、$SrSnO_3$、MnO 等半导体式气敏陶瓷。

4.3 半导体式气敏陶瓷元件的应用

主要应用于对可燃气体泄漏的监控报警和对有毒气体的检测报警，其应用领域示意如图 3.5-36 所示。

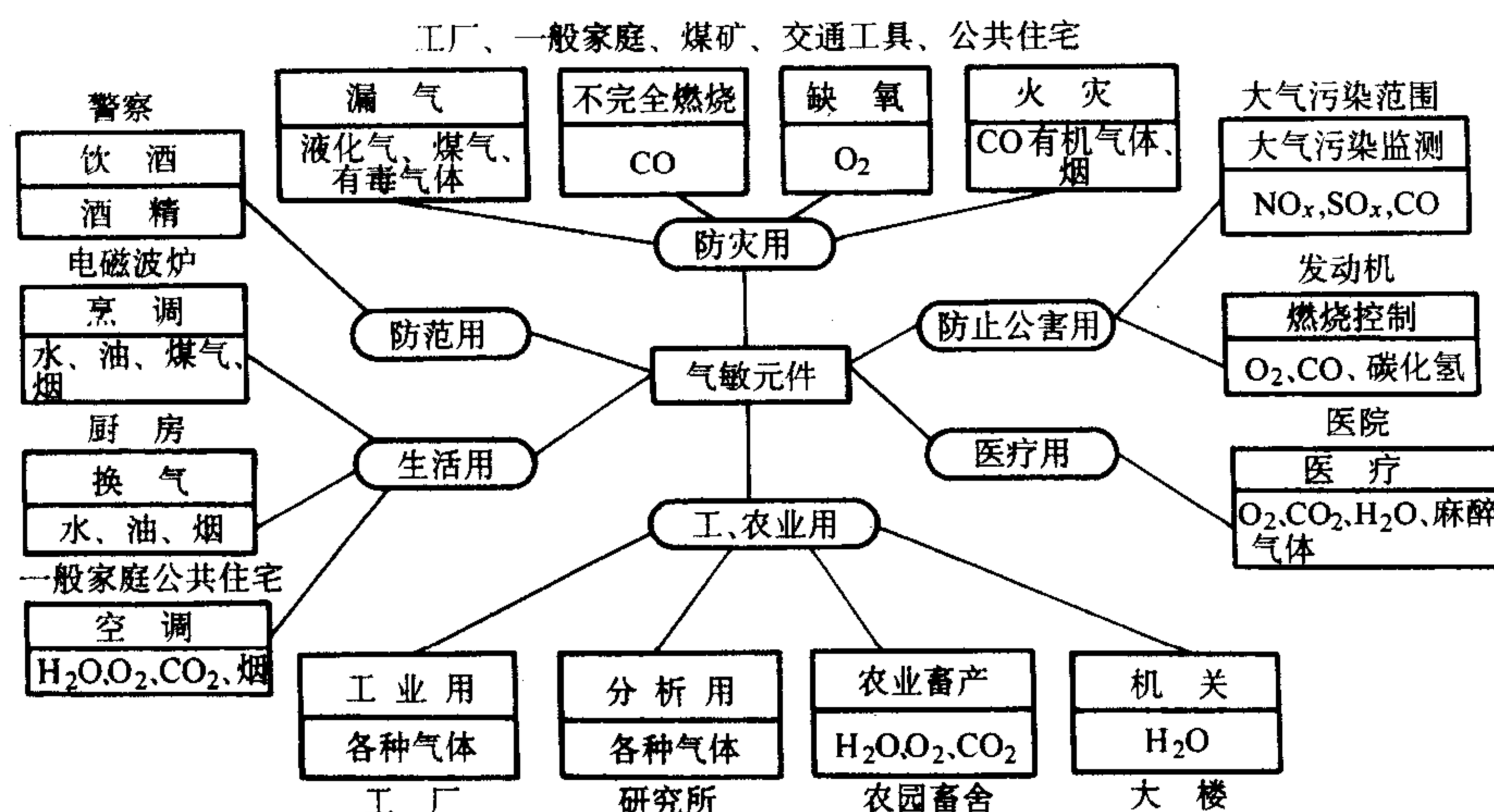


图 3.5-36　半导体式气敏陶瓷元件的应用领域

4.4 接触燃烧式可燃气体气敏陶瓷

(1) 基本原理

利用材料对气体的接触燃烧反应产生的热量，改变另一种材料的电阻值。这种材料需要有两种材料配合使用，一种材料和气体发生接触燃烧反应，另一种材料的电阻对温度敏感（多选用 Pt 丝），如 Pt + Al_2O_3 + Pt 丝、Pd + Al_2O_3 + Pt 丝等。

气敏元件接入惠斯顿电桥作为一个臂（F_1），另一个气敏元件（F_2）密封在装有纯净空气的壳内（也有暴露在空气中的，但不含有催化剂体），其原理如图 3.5-37 所示。若检测元件接触的是纯净空气，F_1、F_2 电阻相等，电桥保持平衡，A、B 间无电位差。当被测气体中含有可燃性气体时，由于接触燃烧，F_1 温度上升，电阻变大，A、B 间产生电位差，A、B 间产生的电位差与气体的浓度成比例，只要测出电位差就知气体浓度。

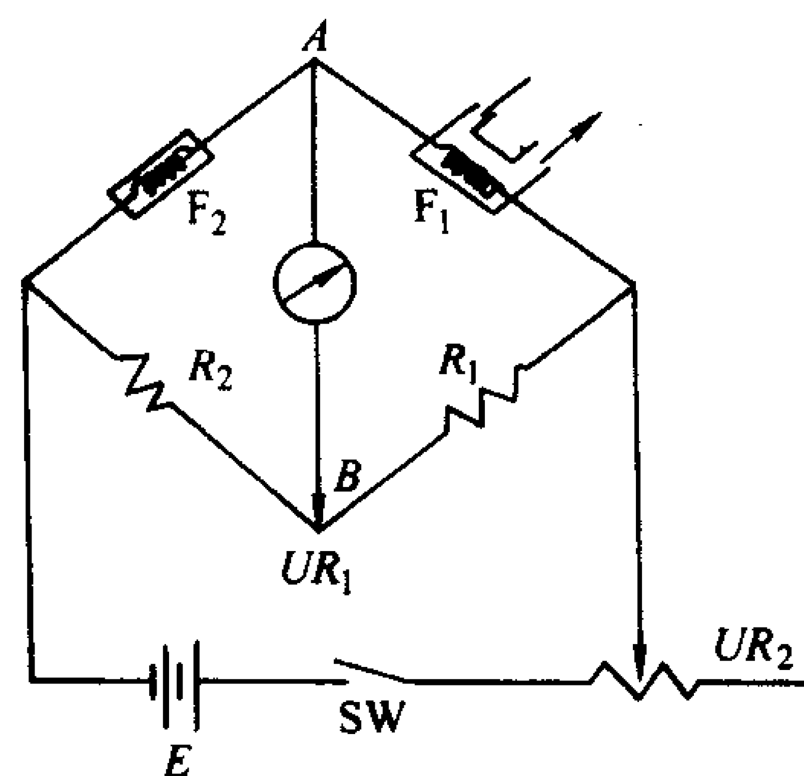


图 3.5-37　接触燃烧式传感器原理

(2) 应用

这种气敏陶瓷元件对不同可燃气体灵敏度不同，测量电路输出信号与浓度有类直线关系。

它可用于监测可燃气体，由于传感器灵敏度高，也可检测有毒气体，如一氧化碳，检测浓度很小，约 $5\times10^{-5}\sim1\times10^{-4}$。各种可燃气体的爆炸限度和允许浓度见表 3.5-19。

表 3.5-19　有代表性的可燃气体的特性

可燃气体	物质名	分子式	在空气中的爆炸限度(体积分数)/%	允许浓度 $/10^{-6}$	密度 $/g\cdot cm^{-3}$
碳化氢及其衍生物	甲烷	CH_4	5.0～15.0		0.6
	丙烷	C_3H_8	2.1～9.5	1 000	1.6
	丁烷	C_4H_{10}	1.8～8.4		2.0
	汽油		1.3～7.6	500	3.4
	乙炔	C_2H_2	2.5～81.0		0.9
酒精	甲醇	CH_3OH	5.5～37.0	200	1.1
	乙醇	C_2H_5OH	3.3～19.0	1 000	1.6
醚	二乙醚	$C_2H_5OC_2H_5$	1.7～48.0		2.6
无机气体	一氧化碳	CO	12.5～74.0	50	1.0
	氢气	H_2	4.0～75.0		0.07

4.5 氧敏传感器陶瓷

(1) 概述

氧敏传感器有三种类型。一是利用固体电解质离子电导的浓差电池型；二是利用稳定二氧化锆的氧泵作用使氧离子形成饱和电流的饱和电流型（也称“临界电流型”）；三是利用电子导电的氧化物半导体型。

陶瓷质氧敏传感器具有耐高温、耐摩擦、耐腐蚀的特点，为其他氧敏传感器所不及。

各种氧敏传感器陶瓷的分类及特性见表 3.5-20。

(2) 典型的氧敏传感器陶瓷

1) 浓差电池式氧敏传感器陶瓷　它是以氧化锆为主要

表 3.5-20 各种氧敏传感器的分类及特性

类 型	特 性	材 质
浓差电池式氧敏传感器	结构简单，工作可靠，能测多种气体中的氧含量，响应时间短；但体积大，工作温度高，耗电多，需要参比气体，使用不方便	氧化锆瓷
饱和电流式氧敏传感器	克服了以上的缺点，但其饱和电流值与温度湿度有关，使用时需要调整	氧化锆瓷
氧化物半导体式氧敏传感器	不需用参比气体，结构简单，成本低；但与温度关系较大，需有补偿系统	二氧化钛瓷芯氧化铝瓷基片

成分的固体电解质制成的浓差电池式氧敏传感器。氧化锆陶瓷是在氧化锆（ZrO_2）中加入氧化钇（Y_2O_3）、氧化钙（CaO）、氧化镁（MgO）等，在高温下，钙、钇、镁等低价离子取代锆离子形成稳定型氧化锆固溶体。在固溶体中形成大量的氧空位，使固溶体成为氧离子导体，氧离子可从一个氧空位迁移到另一个氧空位。

目前国内外利用浓差电池原理制成了多种氧敏传感器，已实际应用。如日本碍子（株）的氧分析仪有SCX型、SCX-1型、LP-10H型；日本横河电机制作的氧浓度计；日本东京贸易（株）的直接插入型氧分析仪；英国KFNT公司的Z-LT氧分析仪；我国上海、长春仪表厂的GYB氧含量分析仪。它们的测量范围（氧含量）为0～1%、0～5%、0～10%、0～25%等；响应时间为0.1～5 s；工作温度为350～760℃。

2）饱和电流式氧敏传感器 饱和电流式氧敏传感器的结构如图3.5-38所示。在稳定氧化锆瓷片的两侧有白金电极，在稳定氧化锆瓷片的一侧有带扩散孔的小室和加热器。

其工作原理是，当电压加到传感器两电极时，白金催化产生的氧离子能在 ZrO_2 电池中迁移，该现象称为氧泵作用，所产生的电流，在一定电压范围内几乎是恒值，该电流值称为饱和电流。饱和电流式氧敏传感器的性能见表3.5-21。

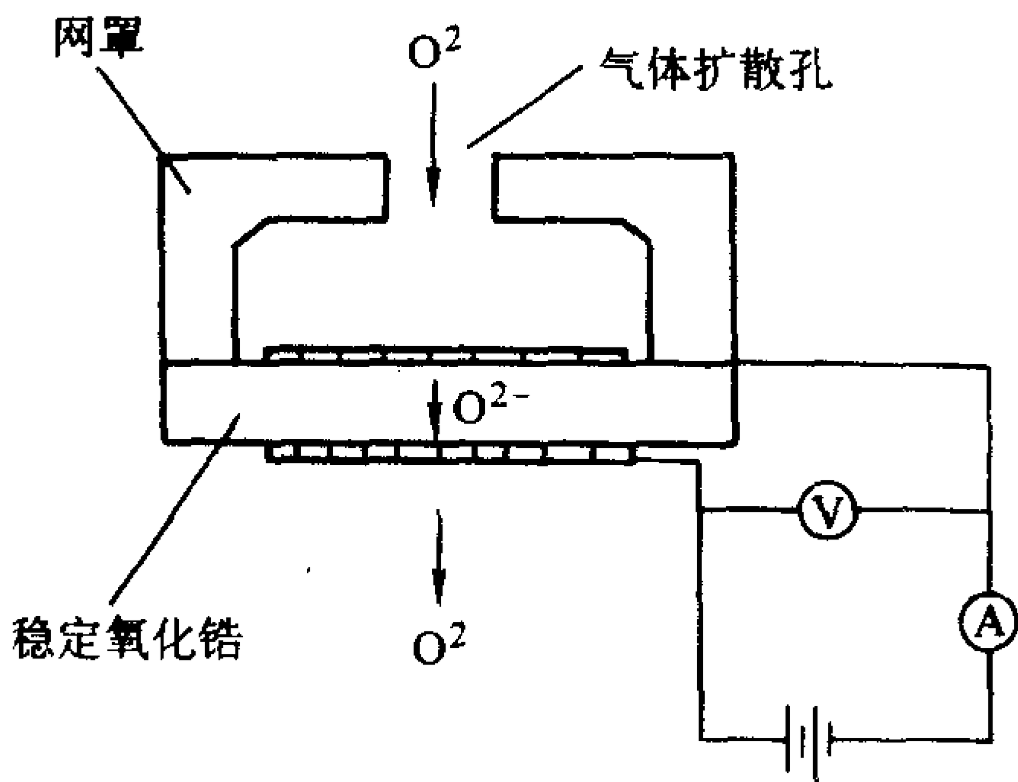


图 3.5-38 饱和电流式氧敏传感器的结构

表 3.5-21 饱和电流式氧敏传感器的性能

项 目	性 能	项 目	性 能
测量范围	0～95% O_2	工作环境温度	0～40℃
精度	±0.5% O_2	功耗	约1 W
再现性	±0.05% O_2	加热时间	5 min以内
响应性	达90%值30 s以内	其他	不需参比气体
寿命	3年		

3）氧化物半导体式氧敏传感器瓷 氧化物半导体吸附环境气体时，其电阻发生变化，在氧化物半导体本身的氧与环境中的氧达到平衡时，它的电导服从下式：

$$\sigma = A\exp KTp_g^n \qquad (3.5\text{-}25)$$

式中，A 为频度常数；T 为绝对温度；n 为常数；K 为玻尔兹曼常数；p_g 为被测气体中的氧分压。

已经实用的氧化物半导体氧敏传感器为二氧化钛半导体。二氧化钛氧敏传感器按结构可分为管状结构型和厚膜结构型两种。

管状结构的二氧化钛氧敏传感器，是在具有一定间隔的 TiO_2 晶片间装有铂电极，加压制成烧结体，使用时，用与 TiO_2 温度系数相同的热敏电阻串联在 TiO_2 瓷芯子上，组成电桥，以进行温度补偿。

厚膜结构型二氧化钛氧敏体在制造时掺入与 Ti^{4+} 半径相近的施主离子 Nb^{5+}、Ta^{5+}、Sb^{5+}、W^{6+}，以形成n型半导体，该半导体元件对氧敏感，元件的电阻 R 与氧分压的对应关系由下式表示：

$$R = A\exp(E/KT)(p_{O_2})^n \qquad (3.5\text{-}26)$$

式中，A 为实验常数；K 为玻尔兹曼常数；E 为晶格缺陷活化能；n 为依赖于缺陷状态的常数，一般为4。

由公式（3.5-26）可知，当温度一定时，元件的电阻值只与氧分压有关。据此原理可测定汽车废气中的氧浓度，并控制汽车的空气/燃料比。

4）氧敏传感器的应用 众所周知，由于缺氧（浓度低于10%）而导致人身死亡的事故在现实生活中屡见不鲜。为确保人身的安全，对生活和工作环境氧浓度的监测非常重要。为有效利用燃料，不致造成空气污染，需用氧敏传感器监测氧的浓度，合理控制空气燃料比（简称空燃比）；金属冶炼也要控制合适的氧浓度；食品工业中微量氧的测定等都需应用氧敏传感器。氧敏传感器的应用范围见表3.5-22。

表 3.5-22 氧敏传感器的应用范围

范 围	用 途	目 的
燃烧管理	水锅炉、各种炉	过剩空气的监视、控制
公害	NO_x，抑制燃烧用空气	低氧浓度空气的浓度监视
安全卫生	监视 NO_x	NO_x 测定值的修正
防爆	油船、油罐车防爆	密封气体的氧浓度监视
	地下室反应器清扫	防止缺氧使用
	生物耗氧量计用	水质污浊检测，爆气监视
金属精炼工业	熔矿炉用，熔铜炉用	溶入氧量的控制
玻璃制造	玻璃质量管理	玻璃溶入的氧分压
食品工业	环境中氮气管理	微量氧监视
提纯气体装置	空气分离机	N_2、Ar等的纯度监视

4.6 硫化物系传感器陶瓷

固体电解质电池是近来出现的较好的 SO_2、SO_3 传感器，其原理是气敏材料在通过气体时产生离子，从而形成电动

势，测量电动势从而测量气体浓度。它由两部分组成，即固体电解质和参比电极。常用的固体电解质有 K_2SO_4、Na_2SO_4、Li_2SO_4 等碱金属硫酸盐，在 973 K 皆为离子良导体。最优良的固体参比电极是 Ag-Ag_2SO_4 混合物。传感器可用电池来表示，即：Ag，Ag_2SO_4 | 硫酸盐电解质 | SO_2，O_2，SO_3。此种传感器中以二相电解质性能优良，如 Ag | Li_2SO_4-23%（摩尔分数）Ag_2SO_4 | SO_2，O_2，SO_3。二相硫酸盐传感器的结构如图 3.5-39 所示。该电池电动势与空气中 SO_2 浓度的关系如图 3.5-40 所示。

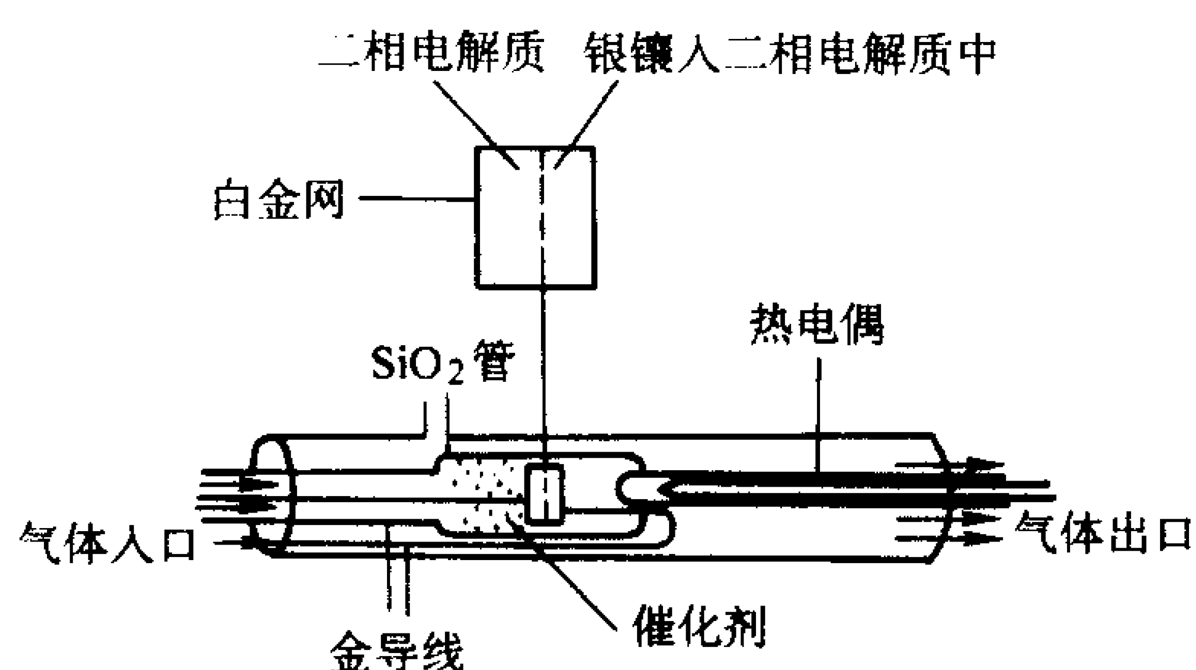


图 3.5-39 二相硫酸盐传感器的结构

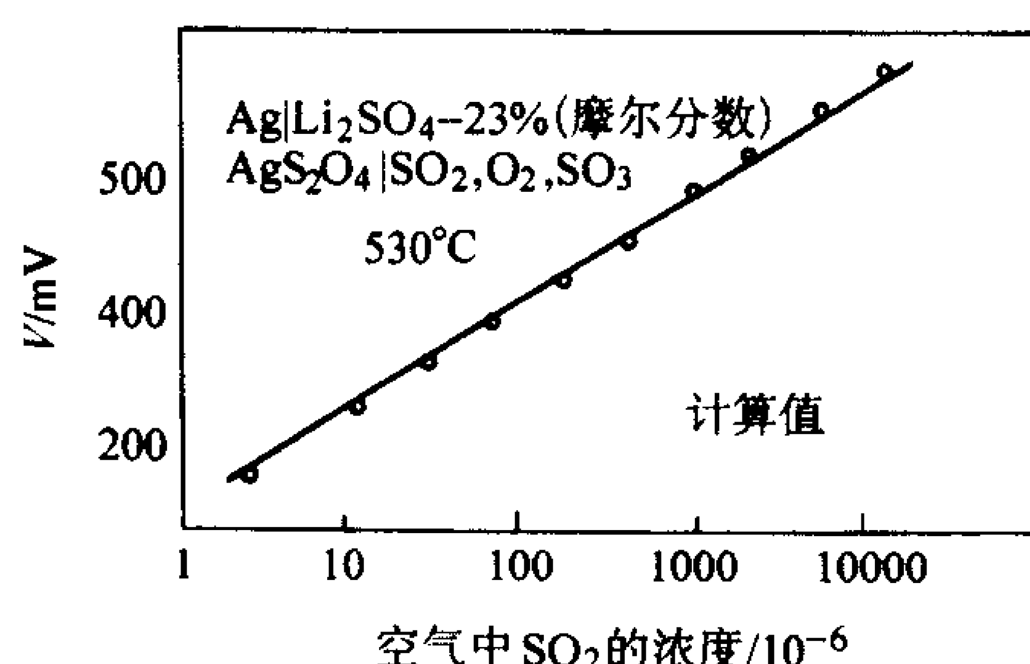


图 3.5-40 二相硫酸盐传感器的电动势与空气中 SO_2 浓度的关系

5 力敏陶瓷

力的测量是最基本的物理量测量之一，人们在力的测量方面已做了大量的研究工作，研制并生产了多种类型的力传感器，其中压电式力传感器具有体积小、重量轻、结构简单、便于安装、寿命长、长期稳定性好等特点，特别是有很高的刚度和谐振频率，非常适合于测量各种动态力和准静态力。

近年来，由于电子技术的飞速发展，以及与之配套的二次仪表、低噪声、小电容、高绝缘电阻电缆的出现，使压电式力传感器的使用更为方便。因此，在工程力学、生物医学、电声学等技术领域中，压电式力传感器获得了更广泛的应用。

5.1 压电式力传感器的性能指标与力敏陶瓷材料的性能

（1）压电式力传感器的性能指标

1）灵敏度　压电式力传感器的灵敏度是指其输出电量（电压、电荷）与被测力学量（力、压力、加速度、扭矩等）的比值。压电式力传感器与电压放大器联用时，灵敏度为电压灵敏度；与电荷放大器联用时，则为电荷灵敏度。压电式力传感器的灵敏度可用下式表示：

$$K_Q = \frac{Q}{J} \tag{3.5-27}$$

$$K_U = \frac{U_{sc}}{J} = \frac{Q/C_a}{J} = \frac{K_Q}{C_a} \tag{3.5-28}$$

式中，K_Q 为传感器的电荷灵敏度；K_U 为传感器的电压灵敏度；Q 为压电式力传感器的输出电荷；U_{sc} 为压电式力传感器的输出电压；J 为被测力学量的比值［力（F）、压力（P）、加速度（a）等］；C_a 为压电元件的电容。

在设计压电式力传感器时，要适当选择其灵敏度，测量低频小力学量值的传感器要具有较高的灵敏度。为了提高传感器的灵敏度，除了正确选择较大的压电常数外，还可用增加压电片的数目和合理的电气接法来提高传感器的灵敏度。压电式力传感器通常与电荷放大器联用，压电片多作并联使用。

2）频响特性　频响特性是衡量传感器在进行动态信号测量的重要指标，是保证一定测量精度的频率范围，是传感器灵敏度与频率的关系。压电式加速度传感器的灵敏度可用下式表示：

$$\frac{Q}{a} = \frac{\dfrac{d_{ij}k_y}{\omega_0^2}}{\sqrt{\left[1-\left(\dfrac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]^2 + \left(2\xi\dfrac{\omega}{\omega_0}\right)^2}} \tag{3.5-29}$$

式中，d_{ij} 为压电元件的压电常数；k_y 为压电元件的弹性系数；ω 为振动体振动圆频率；ω_0 为传感器固有圆频率；ξ 为无因次阻尼比。

由式（3.5-29）知，当传感器固有圆频率远远大于振动体振动圆频率时，传感器的灵敏度 $K_Q = Q/a$ 基本上不随频率变化而近似为一常数，此为传感器的理想工作频带。压电式传感器具有很高的固有频率，其高频响应非常好，而且频响范围宽。传感器的低频响应决定于测量回路的时间常数。其时间常数越大，低频响应越好。具有较长时间常数的压电式力传感器可用于准静态缓变力的测量。

3）传感器自重　减小传感器的质量，可以提高压电式力传感器的固有频率，一般可达 100 kHz，从而获得较好的高频响应。但质量太轻，则会使传感器的灵敏度降低。

（2）力敏陶瓷材料的性能

用于力敏传感器制造的压电陶瓷材料的性能见表 3.5-23。由于压电陶瓷材料的性能参数受原料的配方、工艺等的影响极大，表中所列数据仅供参考。

表 3.5-23 力敏传感器用的压电陶瓷材料的性能

性能参数	符号	PZT－4	PZT－5A	PZT－8	PCM－5A	TPM－300
机电耦合系数	k_p	53	60	50	65	62
	k_t	45	50	45	—	—
压电应变常数	d_{31}	－100	－190	－100	－186	－134
	d_{33}	250	500	220	375	329
机械品质因数	Q_m	600	80	1 100	60	170
介电常数	ε_{33}^T	1 000	2 100	1 000	1 710	1 200

续表 3.5-23

性能参数	符号	PZT-4	PZT-5A	PZT-8	PCM-5A	TPM-300
介电损耗	$\tan\delta$	0.5	2.0	0.5	1.5	0.7
径向声速	V_d	3 350	3 040	3 520	—	—
弹性柔顺系数	s_{11}^E	12.0	15.5	11.0	—	—
密度	ρ	7.55	7.70	7.55	7.7	7.55
居里温度	T_c	330	270	315	326	300

注：k_p、k_t；d_{31}、d_{33}；$\tan\delta$；V_d；s_{11}^E；ρ；T_c 的单位分别为：$\times10^{-2}$；$\times10^{-12}$ C/N；$\times10^{-2}$；m/s；m²/N；$\times10^3$ kg/m³；℃。

5.2　力敏陶瓷的工作原理

1）在外力作用下，压电元件发生应变，同时在两个电极上产生极性相反的电荷，向外电路输出电信号，且产生的电荷量与其本身的应变成精确的比例关系，由测得电荷量即可反映外作用力的大小。当压电元件极化方向与作用力方向平行时，作用力均匀分布在元件平面上，压电元件上的开路电压 V 与作用力 F 间的关系可用下式表示：

$$F=\frac{VA}{g_{33}t} \tag{3.5-30}$$

式中，A 为压电陶瓷元件受力面积；t 为压电元件厚度；g_{33} 为压电陶瓷材料的压电常数。

2）在外力作用下，压电振子产生弹性应变，因而改变了压电振子的固有振动频率（谐振频率），谐振频率的改变与作用在振子上的力呈很好的线性关系，测量这种频率的变化，即可获知作用在振子上力的变化。

5.3　力敏陶瓷的应用

（1）小型压力遥测装置

该仪器的结构如图 3.5-41 所示。在压电陶瓷振子受压力作用时，该谐振频率与所受压力呈很好的线性关系。测得振荡电路的频率变化，即可获知压电陶瓷振子上的压力变化，该仪器用于测量人体肠胃内压力的变化。

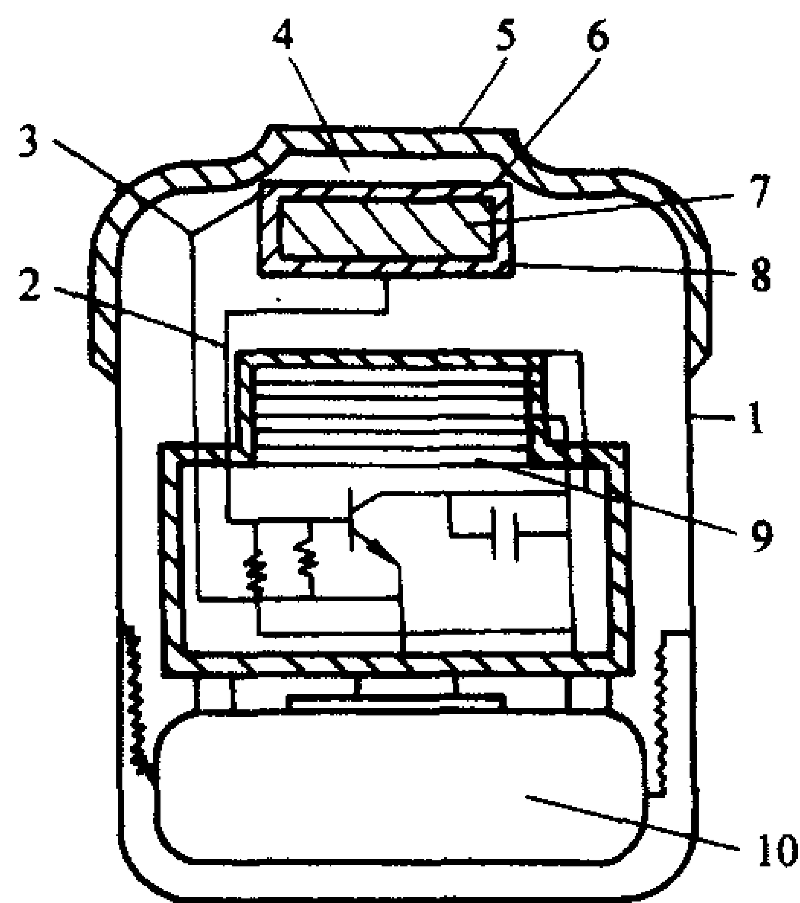


图 3.5-41　小型压力遥测装置

1—树脂小盒；2，3—引线；4—薄金属膜；5—薄橡皮膜；6，8—电极；7—压电陶瓷振子；9—晶体振荡电路；10—水银电池

（2）振梁式压电陀螺

图 3.5-42 为振梁式压电陀螺传感器模型。图 3.5-42 中由一根截面近似正方形的金属梁（恒弹性合金）和贴在梁上的四片压电陶瓷组成。当梁弯曲振动时，换能器把振动转化为电信号并输出。

这种压电陀螺的关键部件是压电陶瓷换能器。美国通用公司的 VYRD 型换能器用 PZT-5A 压电陶瓷，国产的 TYSK 型换能器质量更轻，体积更小。

压电陀螺具有可靠性高、固体组件不需要维修、无磨损部件、预期寿命超过 30 年等优点。VYRD 型压电陀螺已在波音 707、747 和 DC-9 飞机上使用。此外，还在各种检测仪器和测控系统中广为应用，如测量各种空间飞行器的遥测仪器；用于克服船舶摇摆对雷达天线的影响，实现对目标准确地跟踪的自控仪表；用 3 个 VYRD 型压电陀螺作为横滚、俯仰和航偏速率传感器以感测导弹惯性速率，起跟随和控制作用的导弹制导系统。

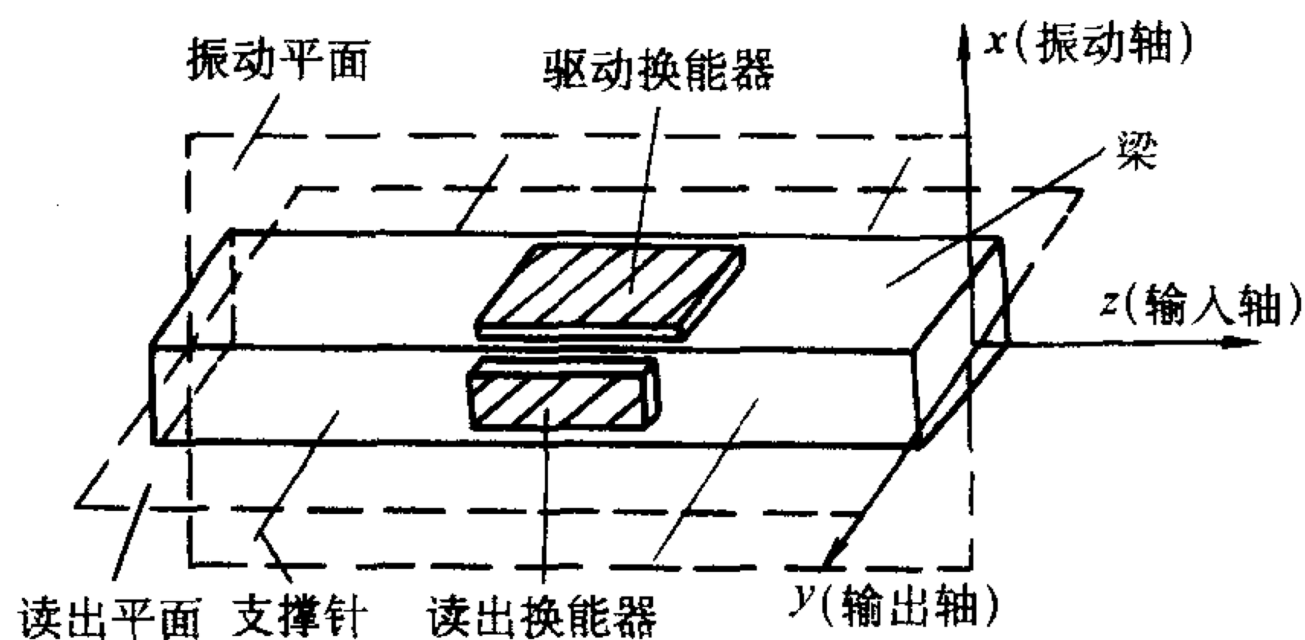


图 3.5-42　振梁式压电陀螺传感器模型

（3）压电振动加速度传感器

将压电陶瓷制成六面体形元件，当它受到外力作用时，压电元件上产生的电荷或输出的电压与外力成正比，即与物体的加速度成正比。

根据上述原理制成的压电振子加速度传感器如图 3.5-43 所示。在运动物体与附加重物之间放置压电陶瓷元件，当运动物体的加速度发生变化时，附加重物对压电陶瓷元件的作用力也随之变化。因而，在压电陶瓷两电极间产生电压，该电压与作用力成比例，因附加重物的质量是固定的，故与运动物体的加速度成正比。

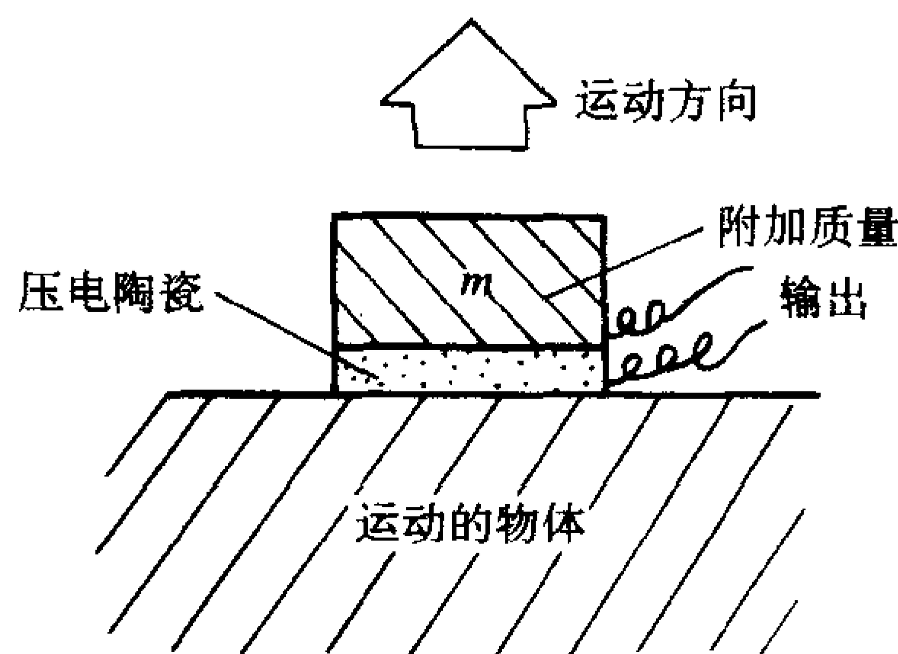


图 3.5-43　压电振子加速度传感器

压电振动加速度传感器的结构有三种形式，见表 3.5-24。

压电式加速度传感器具有结构简单、体积小、重量轻、耐高温、频率范围宽、动态性能和输出线性好、性能稳定的优点。而且无活动部件、维护方便、使用寿命长。目前已广泛用于飞机、汽车、船舶以及生物检测和核工业等领域。

（4）压电位移传感器

表 3.5-24 压电振动加速度传感器的结构

形式	结构简图	主要性能		特点
		频率响应范围 /kHz	每 1g 加速度，输出电压	
纵向压缩型	螺旋型受感质量 灵敏度方向 PZT 输出 底座	1～3	100～500 mV	受弯曲和外界干扰小，电压灵敏度与附加重物的质量和压电元件的厚度成正比，与压电元件的电极面积成反比，因此可以根据不同的需要而设计不同的元件尺寸
剪切型	PZT 输出 灵敏度方向 受感质量 底座			不受横向加速度的干扰，可用于较高的温度（435℃）
横向弯曲型	灵敏度方向 PZT 输出 底座 (a) PZT 附加质量 弹性板 (b)	数百	1 V	构造简单，体积小，重量轻

利用压电元件将电能转化为机械能，可组成压电驱动器（微位移发生器）。压电驱动器通常为悬臂梁式双晶片结构，如图 3.5-44 所示。图 3.5-44a 为叠片式，外加直流电压得到轴向位移，如加交流电压可获得交变振幅输出。图 3.5-44b 为圆管式，加外电场可产生径向膨胀和轴向伸张。压电驱动器可以作为毫微米到毫米之间的精确定位，具有高精度、无后冲、承载能力大、无磨损部件、高效和反应快的特点。因此，可用于各种机床的超精密进给驱动，以及各种精密加工或测量工作台的驱动和精确定位。

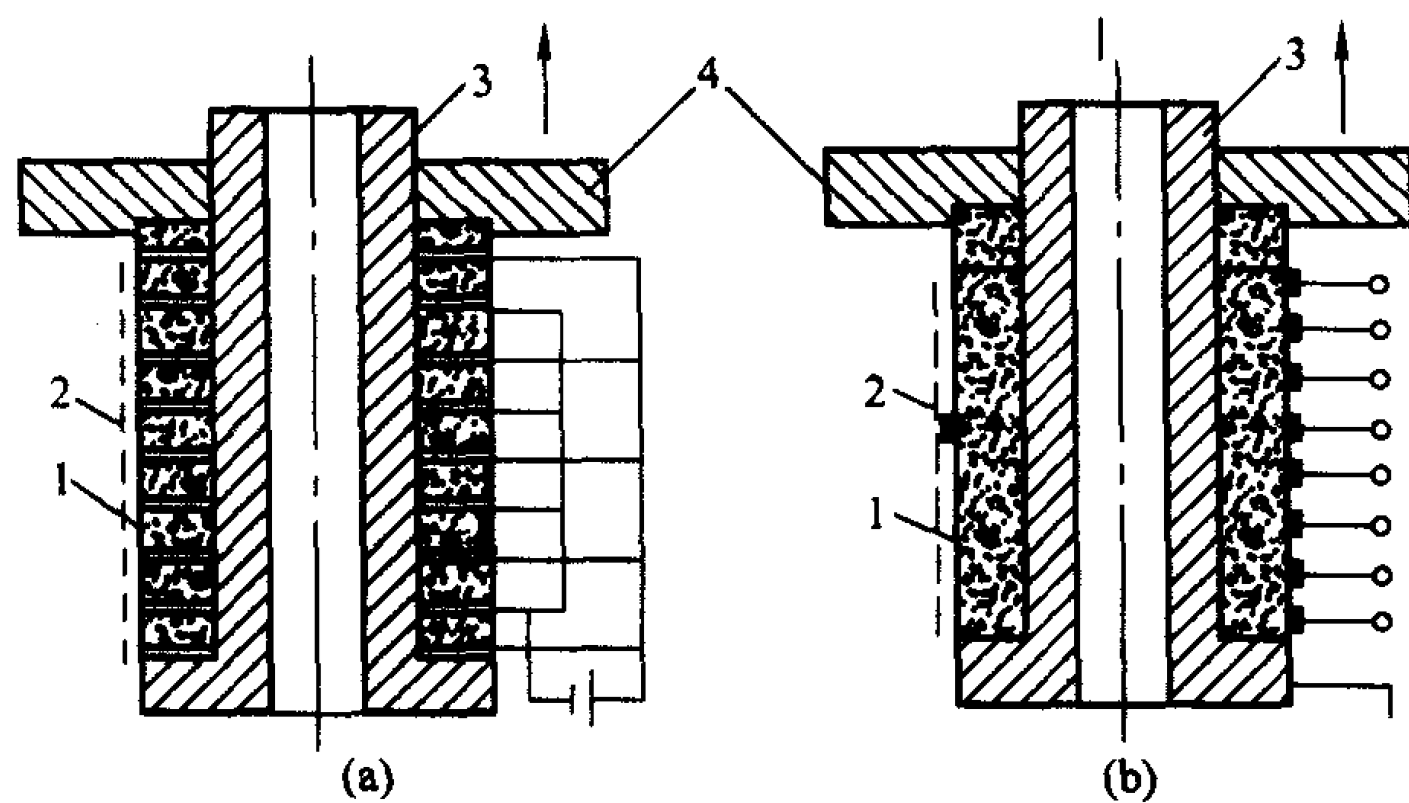


图 3.5-44 压电驱动器结构简图
1—电极；2—压电陶瓷；3—芯体；4—工作件

(5) 压电超声换能器

压电超声换能器是利用压电体的压电效应及其逆效应，实现超声频声压与电压之间的信号或能量转换的器件。当媒质有超声存在时，声压作用于压电元件使之发生形变，在压电元件电极表面产生相应的超声频电压输出，实现传感器接收超声波的过程。反之，对压电元件施加超声频电压，由于逆压电效应，压电元件则会产生相应的交变振动，向媒质发射超声波，从而实现超声辐射。

压电超声换能器可用于各种媒质（空气、液体、固体）中的超声探伤与检测、地质力学测量和声发射等，也可用于生物医学中的超声诊断或治疗仪器中，用来向人体发射和接收来自人体的超声信号。如 A 型超声换能器与脉冲多普勒超声换能器（图 3.5-45）；耳神经外科的超声手术治疗换能器（图 3.5-46）等。

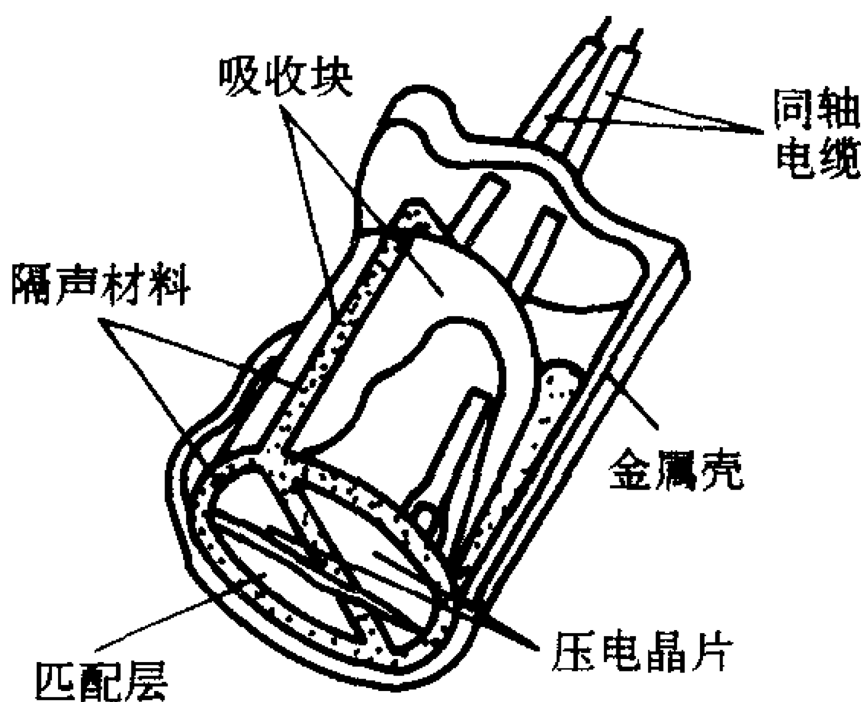


图 3.5-45 连续超声波多普勒血流换能器

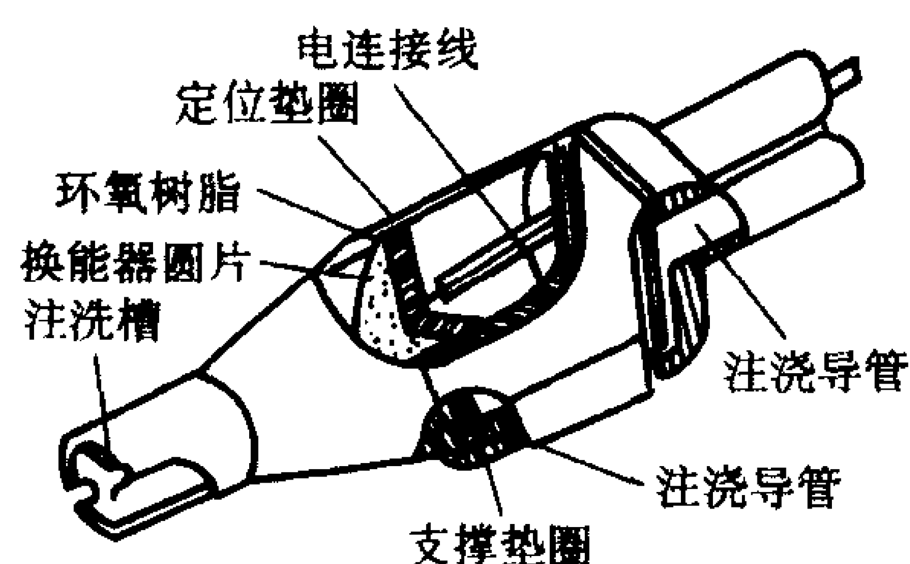


图 3.5-46 带有液体聚能器的耳神经外科换能器

(6) 压电声压传声器

图3.5-47是膜片型压电送话器的结构和频响。两片厚度为0.2 mm、直径为35 mm的压电陶瓷黏合在厚度为0.05 mm的涂银青铜片上，组成双压电片。而厚度为0.1～0.15 mm的聚碳酸酯振膜与青铜片的周边黏合，周边与外壳固定。从其频响图中，可以看出，在300～3 400 Hz频率范围内频响较好。

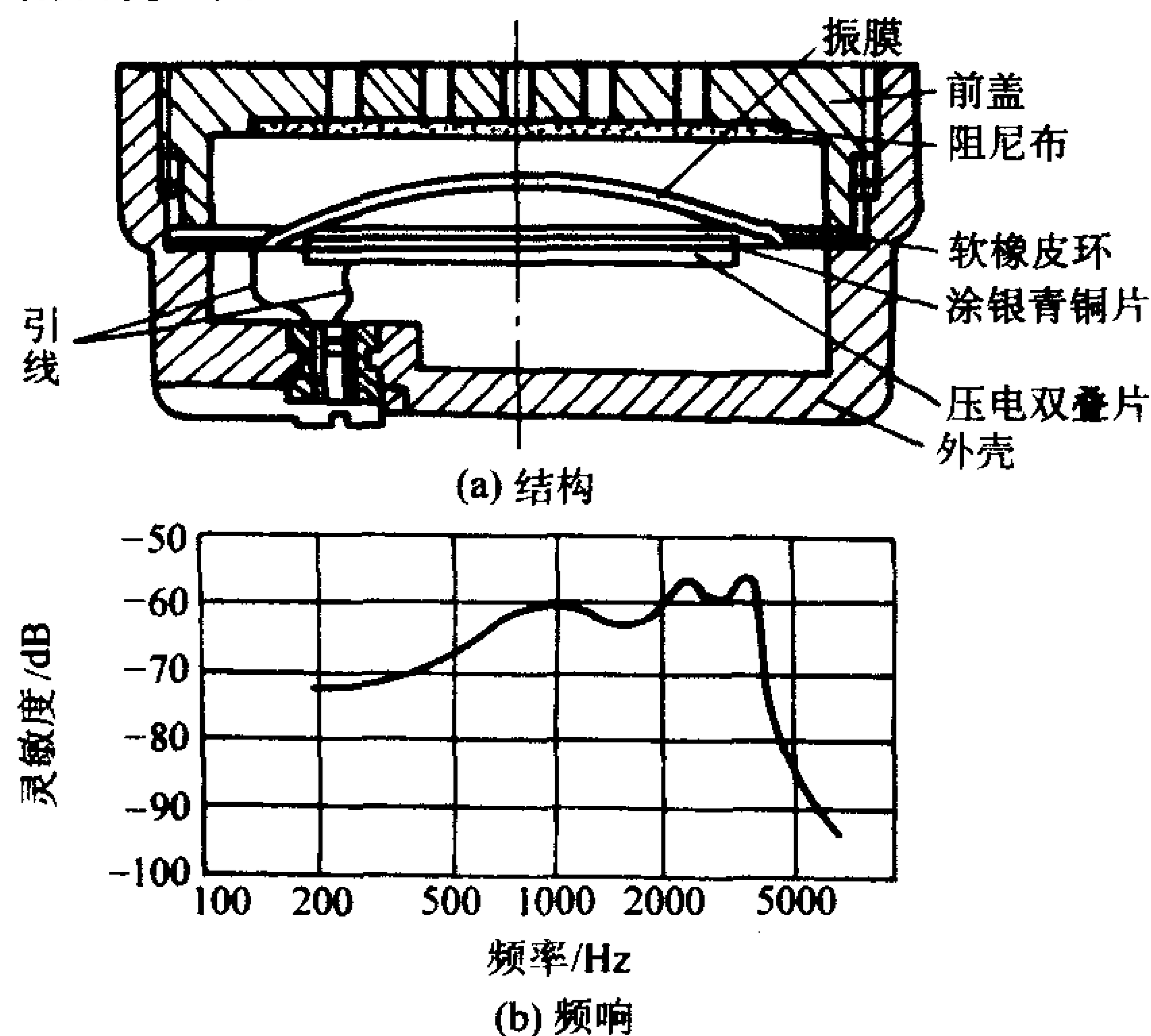


图 3.5-47 膜片型压电送话器的结构和频响
0 dB = 10 V/Pa

6 光敏陶瓷

光敏陶瓷也称光敏电阻瓷，属半导体陶瓷，它在光的照射下，吸收光能，产生光电导或产生光生伏特效应，利用光电导效应来制造光敏电阻，可用于各种自动控制系统；利用光生伏特效应则可制造光电池或称太阳能电池，为人类提供新能源。

光敏电阻是一种典型的光电导器件。与其他半导体光电器件相比，光敏电阻具有以下特点。

1) 光谱响应范围相当宽。根据光电导材料的不同，光谱响应可从紫外线、可见光、近红外扩展到远红外，尤其对红光和红外辐射有较高的响应度。

2) 工作电流大，可达数毫安。

3) 所测光强范围宽。既可测强光，也可测弱光。

4) 灵敏度高。光导电增益大于1。

5) 偏置电压低，无极性之分，使用方便。

但光敏电阻也有不足，如在强光照射下光电转换线性较差，光电弛豫过程较长，频率响应很低。

6.1 光敏电阻的主要参数

(1) 灵敏度

光电导灵敏度是指一定的光照条件下所产生的光电流的大小，与材料的光生载流子数目及电极之间的距离有关。在不同场合，表示方法不同。

1) 电阻灵敏度 光敏电阻在室温条件下，无光照，一定时间后的电阻值 R_d 称为暗电阻，此时流过电流称为暗电流；光照后的电阻 R_p 称为该光照下的亮电阻，此时流过电流则称为亮电流。在该光照强度下的电阻灵敏度可用下式表示：

$$S_z = \frac{R_d - R_p}{R_p} \tag{3.5-31}$$

2) 相对灵敏度 在弱光照（小于1 lx）下，光敏电阻的灵敏度通常用相对灵敏度表示，相对灵敏度如下式所示：

$$S_x = \frac{R_d - R_p}{R_d} \tag{3.5-32}$$

(2) 光谱特性

这是指光敏电阻灵敏度最高所处的那段光波波长范围，如灵敏度峰值在520 nm，灵敏度峰值在720 nm，两者按不同比例形成的固溶体时，灵敏度峰值在520～720 nm之间连续变化，如图3.5-48所示。对光敏材料成分的调节，可以实现光敏电阻对特定频段光谱的响应。

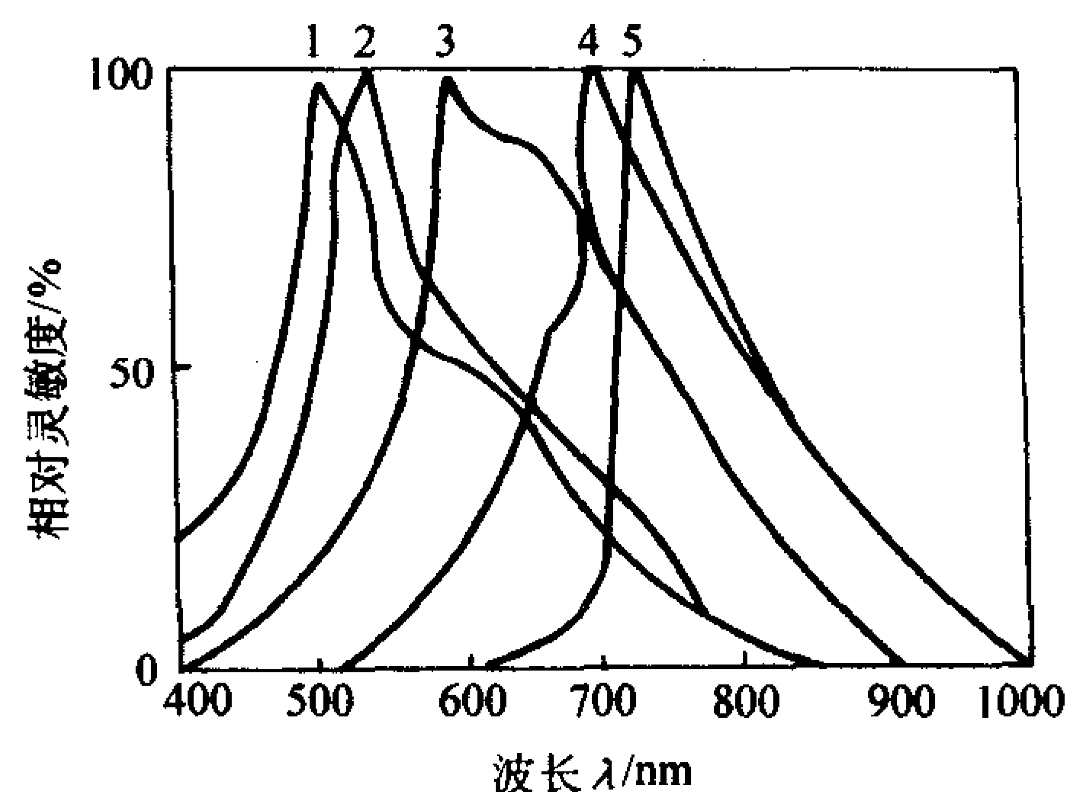


图 3.5-48 CdS - CdSe 固溶体的光谱特性
1—CdS100%；2—CdSe15%；3—CdSCdSe40%；4—CdSCdSe60%；5—CdSe100%

(3) 照度特性

光敏电阻的照度特性是指它的输出信号（电压、电流或电阻值）随光照度的改变而改变的特性。对于材料亮电流的经验公式如下：

$$I_p = KV^{\alpha}E^{\gamma} \tag{3.5-33}$$

式中，I_p 为亮电流；K 为与光敏电阻类型有关的常数，$K = e\tau\mu/l^2$；μ 是载流子的迁移率；l 是光敏电阻两极之间的距离；V 为工作电压；E 为照度；α 为电压常数，对单晶或蒸发所得的光敏电阻 $\alpha \approx 1$，对于烧结膜来说 $\alpha = 1.1 \sim 1.2$；γ 为照度指数，表示光敏电阻器照度特性的非线性程度，数值上等于电流与照度的双对数坐标的斜率。

γ 的计算公式如下：

$$\gamma = \frac{\lg I_{p_2} - \lg I_{p_1}}{\lg E_2 - \lg E_1} \tag{3.5-34}$$

(4) 伏安特性

光敏电阻的伏安特性是指在一定照度下，光敏电阻两端所加的电压与光电流之间的关系。图3.5-49是CdS光敏电阻的光电流－电压的关系。由曲线可知，在给定电压下，光照度越大，光电流也越大；在一定的光照度下，所加的电压越大，光电流也越大，而且没有饱和现象。但由于任何光敏电阻都受额定功率、额定电流和电压的限制，因此所加的电压也不能无限地增大。

(5) 频率特性

频率特性指光敏电阻随导电性的变化，俘获或释放载流子的快慢。有时时间常数的大小也说明频率响应的好坏。光敏电阻的响应时间是在光照下亮电流达到稳定值所需要的上升时间及遮光后亮电流消失所需要的衰减时间。通常把达到

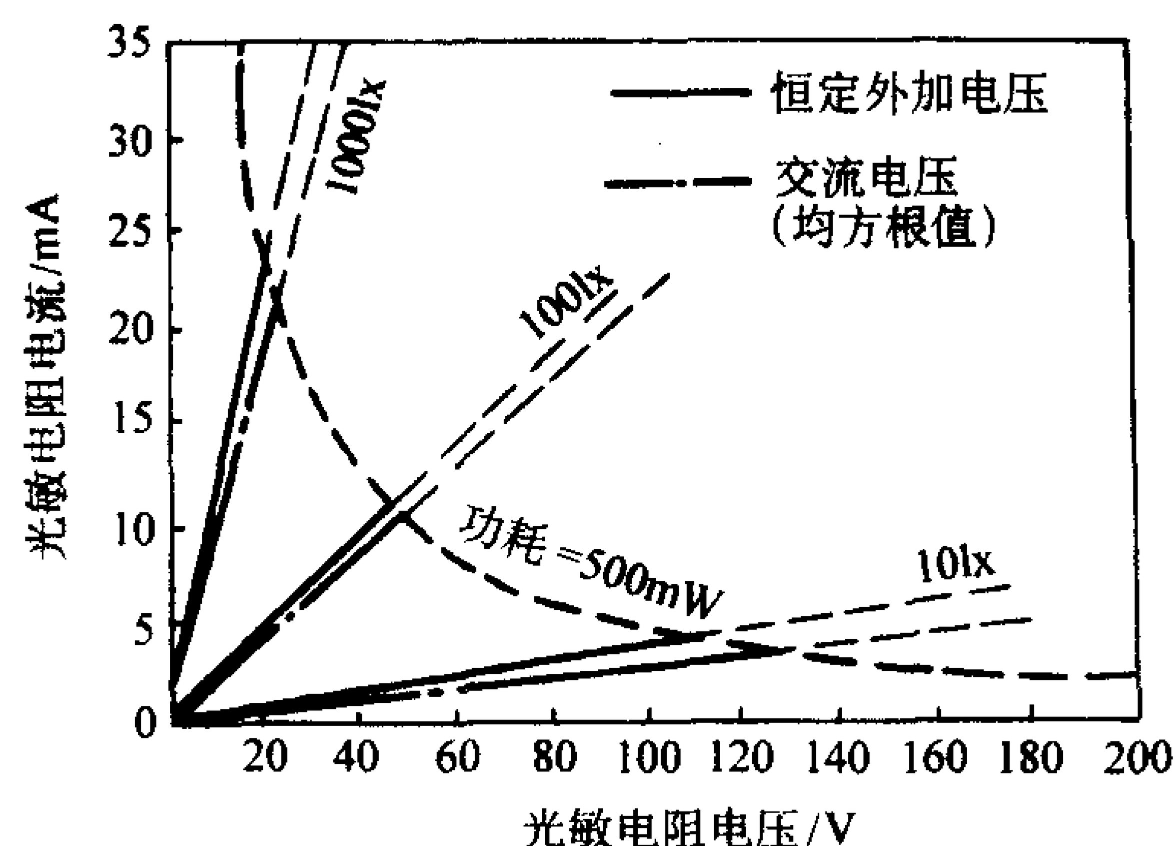


图 3.5-49 CdS 光敏电阻的光电流－电压的关系

稳定电流的 63.2%需要的时间规定为上升时间；而把遮光后衰减到饱和电流的 36.8%所需要的时间规定为衰减时间。图 3.5-50 是 CdS 光敏电阻的响应时间曲线。从图 3.5-50 中看出，响应时间随照射光强不同而不同。

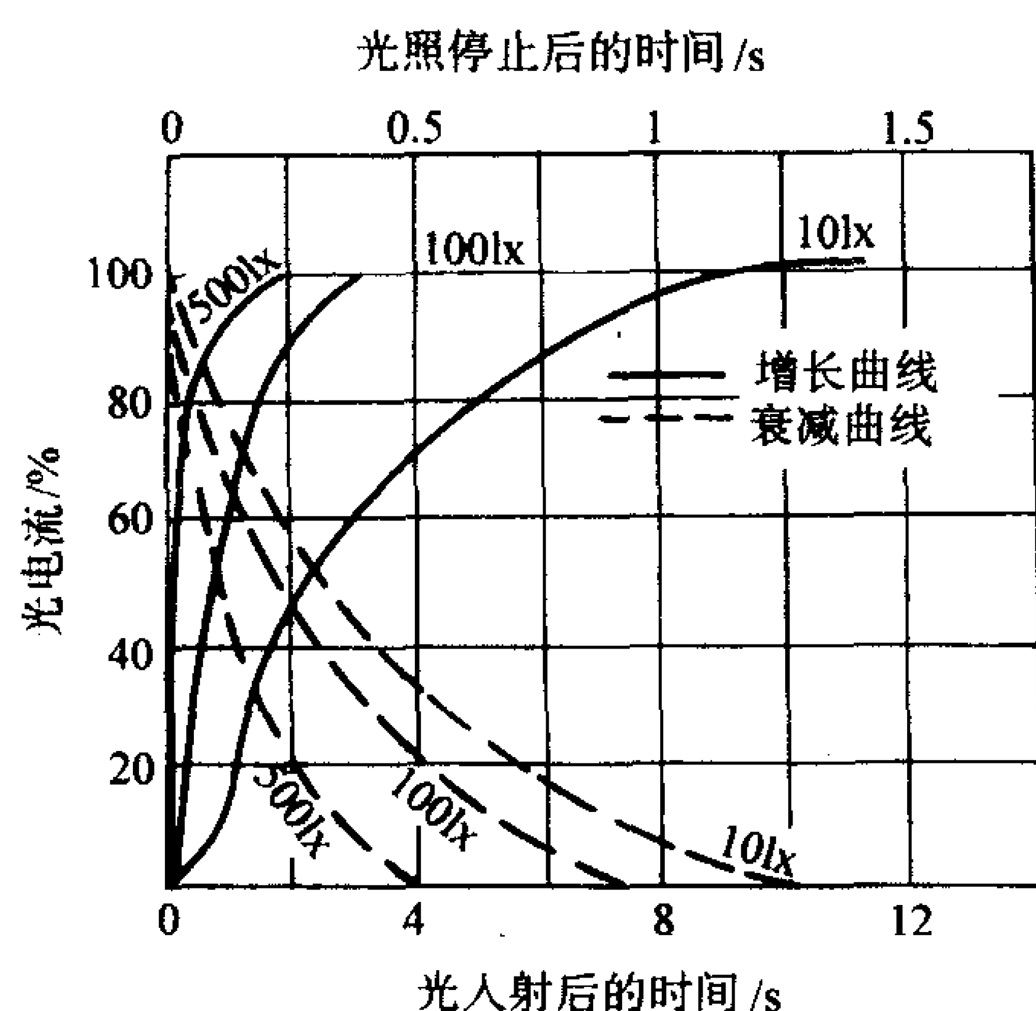


图 3.5-50 CdS 光敏电阻的响应时间曲线

(6) 温度特性

光敏电阻的光导特性和电学特性受温度影响较大，关系较复杂。一般用温度系数 α_T 描述光敏电阻的温度特性，可用下式表示：

$$\alpha_T = \frac{R_2 - R_1}{R_1 (T_2 - T_1)} \tag{3.5-35}$$

式中，R_2、R_1 分别是温度为 T_2、T_1 时光敏电阻的亮电阻值。

从使用的观点来看，希望 α_T 越小越好。图 3.5-51 是 CdS 光敏电阻的光电流－温度关系曲线。随着温度的升高，光敏电阻器的灵敏度降低，有时为了提高灵敏度，可利用制冷器将元件降温使用。CdS 光敏电阻器的工作温度范围规定为－20～70℃；CdSe 光敏电阻器的工作温度范围规定为－20～40℃。

(7) 稳定性

初制成的光敏电阻器，由于其电阻体与介质间的作用还没有达到平衡，体内机构工作不稳定，不能使其性能达到最佳。但经过一段时间的老化（加温、光照、加负载），可以使其性能提高和趋于稳定。经老化后的光敏电阻的阻值不会再变，其使用寿命在密封良好、使用合理的情况下，几乎是无限长的，这是光敏电阻的主要优点。

CdS 光敏电阻的主要技术参数见表 3.5-25。

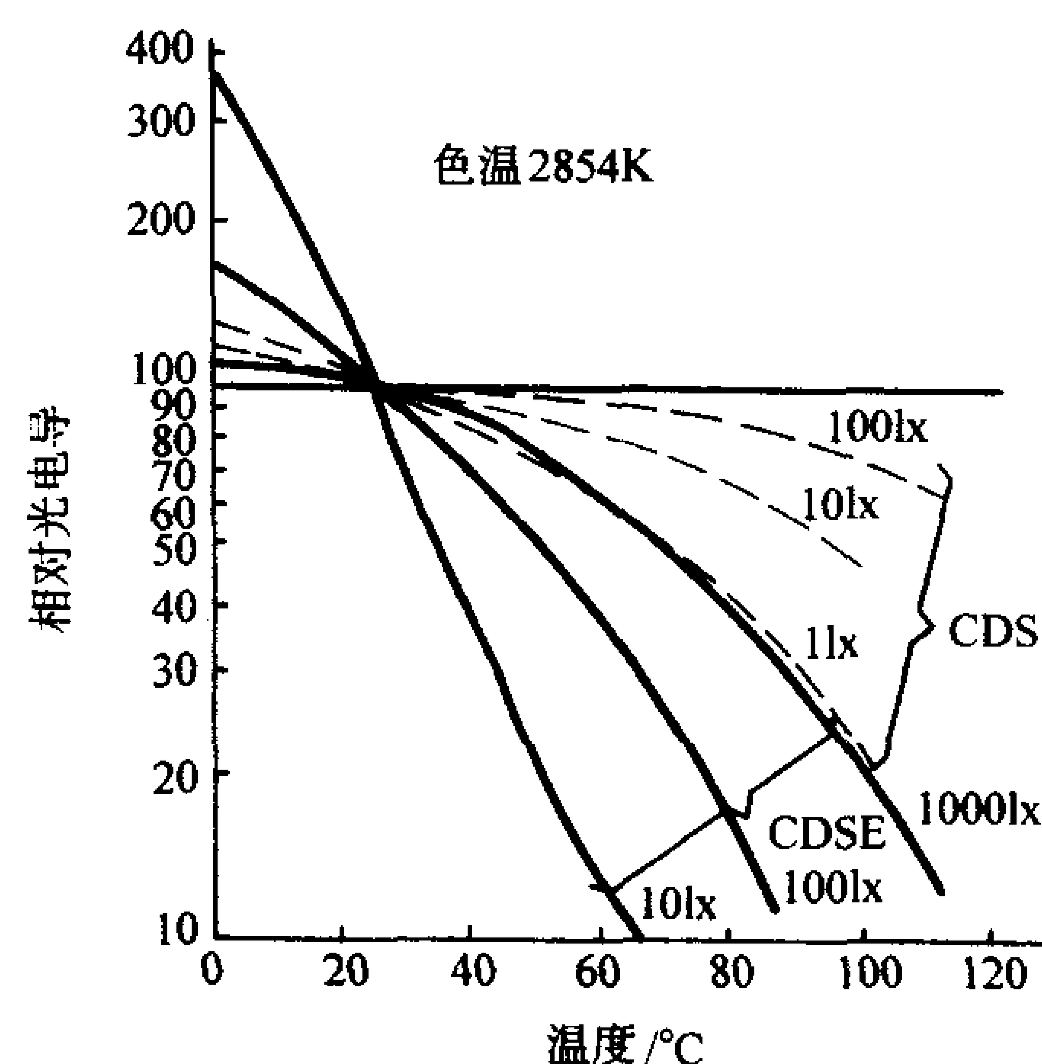


图 3.5-51 CdS 光敏电阻的光电流－温度关系曲线

表 3.5-25 CdS 光敏电阻的主要技术参数

型号	亮电阻（10 lx）/kΩ	暗电阻最小值①/MΩ	照度指数 γ（1～10 lx）	最大定额（25℃）允许耗电/mW	最大定额（25℃）外施电压 DC/V	最大定额（25℃）最大分光灵敏度波长/nm	外形尺寸/mm	感光窗尺寸/mm	密封方法
MKY_1-5H38	5～10	0.5	0.75～0.85	50	150	530～620	ϕ6.5×3.5	ϕ3.5	金属罩
MKY_1-7H49	10～20	2	0.85～0.95	50	150	530～620	ϕ9.2×3.4	ϕ5.9	金属罩
MPY-7H69	50～100)	30	0.85～0.95	200	150	520	ϕ9.2×4.3	ϕ5.9	金属罩
MPY-12H49	10～20	5	0.85～0.95	500	300	520	ϕ15×04.7	ϕ10.0	金属罩
MPY-7C69	50～100	30	0.85～0.95	150	150	520	ϕ8.1×4.1	ϕ8.1	涂覆
MPY-12C49	10～20	5	0.85～0.95	3 000	300	520	ϕ12.0×3.0	ϕ12.0	涂覆
MPY-25C49	10～20	5	0.85～0.95	750	500	520	ϕ25.5×2.5	ϕ25.0	涂覆
MPB_2-7H49	10～20	5	0.85～0.95	200	150	590	ϕ9.2×4.3	ϕ5.9	金属罩
MPB_2-7C49	10～20	5	0.85～0.95	150	150	590	ϕ8.1×4.1	ϕ8.1	涂覆
MKB-5H38	5～10	100②	0.75～0.85	75	150	700	ϕ6.5×3.5	ϕ3.5	金属罩
MKB-7H69	50～100	400②	0.85～0.95	150	300	700	ϕ9.2×3.4	ϕ5.9	金属罩

① 暗电阻是通过 400 lx 的光，遮光 10 s 后的电阻值。
② 为 5 s 后的值。

6.2 光敏电阻的工作原理

光敏电阻的工作原理如图 3.5-52 所示。在光敏电阻两极加上一定电压后，当光照射在光电导体时，若光子的能量大于光电导体材料的禁带宽度，则价带中的电子吸收光子的能量后就会跃迁到导带，从束缚状态变成自由状态，激发出电子－空穴对，使半导体中载流子浓度增加，从而增加了导电性，使电阻值减小。照射光线愈强，电阻值下降愈多，光照停止，自由电子与空穴逐步复合，电阻又恢复原来值。这就是光电导效应。光敏电阻就是利用光电导效应，在电路中产生电流，达到了光电转换的目的。

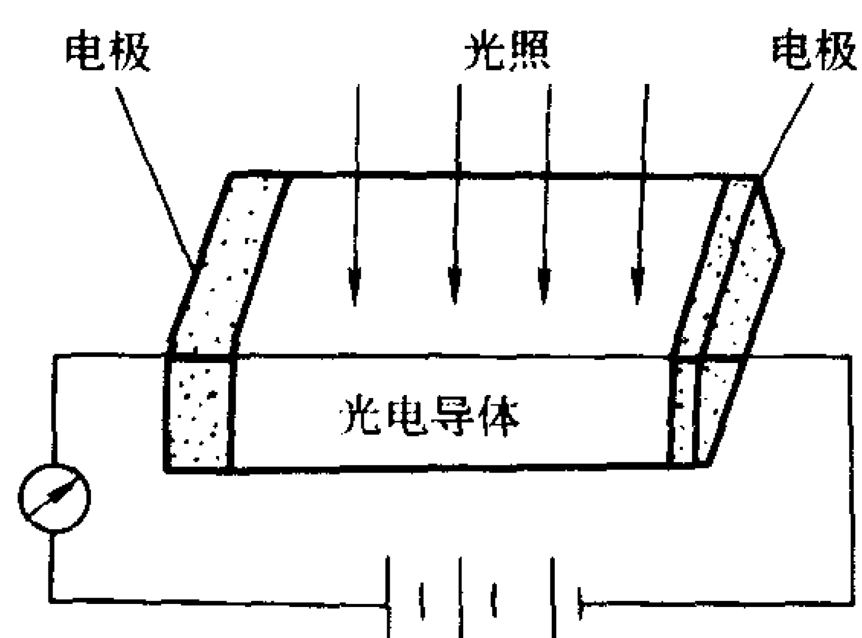


图 3.5-52 光敏电阻的工作原理

6.3 光敏电阻器的应用

（1）照相机自动曝光装置

图 3.5-53 为照相机自动曝光电路。可用于电子程序快门电路中。测光元件采用 CdS 光敏电阻。整个曝光电路是由 R、C 充电电路、时间检出电路（电压比较器 A）及驱动电路组成。图中，K 为快门按钮，Mg 为快门电磁吸铁，R_{W_1} 为调节快门速度的可调电位器，R_{W_2} 是高照度时调节快门速度的电位器。

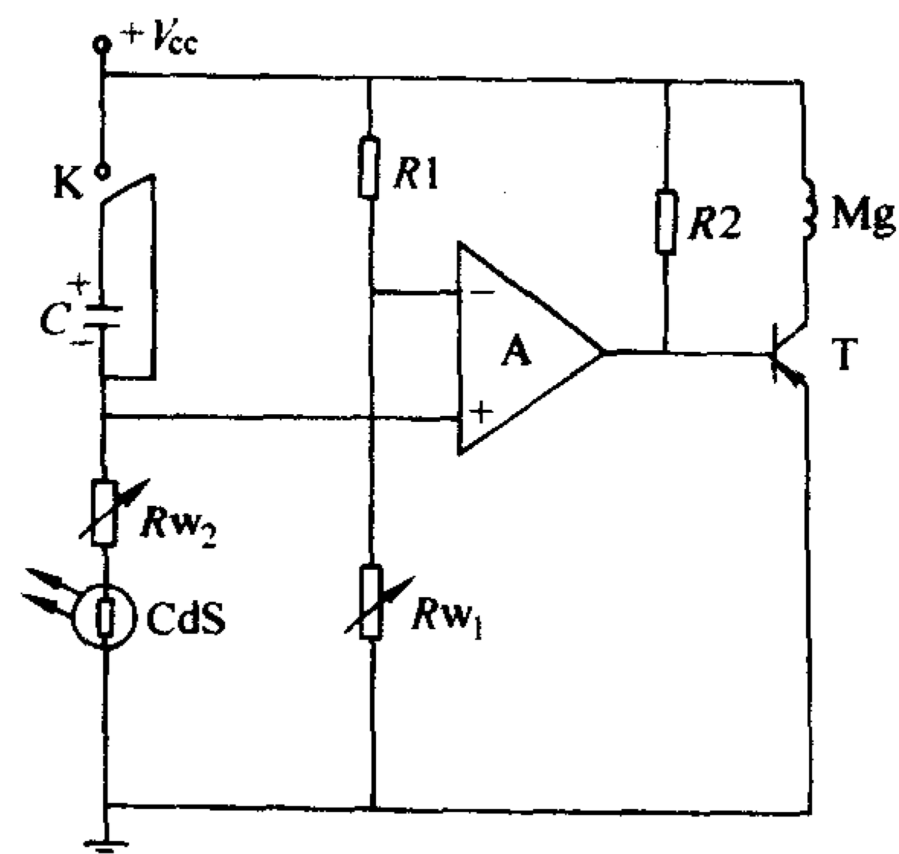


图 3.5-53 照相机自动曝光电路

其工作过程如下：在初始状态，即快门动作前，钽电容 C 被快门释放开关 K 短路，比较器 A 的同相输入端为 0 电平。反相输入端设置检测电平 V_t（一般为 1～1.5 V），于是 A 输出为低电平，三极管 T 截止，电磁铁不吸合，快门叶片不动作。在按下相机快门的过程中，快门释放开关 K 动作，电源 V_{cc} 经开关 K 加到电容 C 的一端，由于 C 两端的电压不能突变，于是 C 的另一端电压也为 V_{cc}，此时比较器 A 的同相端电压高于 V_t，A 输出高电平，T 导通，快门电磁铁 Mg 吸合。快门叶片开始动作，胶片曝光。同时 C 被充电。CdS 和 R_{W_2} 上的电压为：

$$V_r = V_{cc}e^{-t}\left(R_{CdS} + R_{W_2}\right)^{C} \qquad (3.5\text{-}36)$$

随着电容 C 的充电，V_r 电压下降，当 V_r 小于 V_t 时，A 输出为低电平。于是 T 截止，快门关闭。

从电容器 C 开始充电到比较器 A 翻转的时间为：

$$t = \left(R_{CdS} + R_{W_2}\right) C\ln\left(V_{cc}/V_t\right) \qquad (3.5\text{-}37)$$

R_{W_1} 是为调节快门曝光时间而设置的。R_{W_2} 是为高亮度时调节快门曝光时间而设置的。

由式（3.5-37）可知，当 V_{cc}、V_t、C 和 R_{W_2} 确定后，t 只与 R_{CdS} 大小有关，而 R_{CdS} 又与景物光强有关，从而实现了在不同亮度下的自动曝光。

（2）太阳能电池

太阳能电池是以太阳光为光源的光电池。太阳光是连续光谱，不同波长的光有不同的能量。光子能量等于禁带宽度时，能直接产生光电效应，光能转换成电能。光子能量大于禁带宽度时，相当于禁带宽度的那部分能量转换成电能，多余的能量传递给晶格，加强晶格振动，变成热能损耗掉。光子的能量小于禁带宽度时，以同样方式变成热能损耗掉或透射过去。使用禁带很宽的材料作太阳能电池是不利的。如果光电池的禁带宽度过窄，由于高能光子造成的损耗也会导致光电转换效率下降，故也不宜作光电池材料。在禁带宽度为 0.5～1.5 eV 的范围内，有较高的光子激发利用率。

实际上，太阳能电池的转换效率不仅受光子激发利用率的限制，还要受材料表面的反射损耗、电子－空穴对的复合损失等多种因素的限制。综合考虑影响光电转换效率的诸因素，光敏材料的禁带宽度在 1.0～1.6 eV 较合适。表 3.5-26 列出了一些半导体光敏材料的禁带宽度。

表 3.5-26 一些半导体材料的禁带宽度

半导体材料	Ge	Si	Cu_2S	GaAs	CdTe	Cu_2O	ZnTe	CdS
禁带宽度/eV	0.66	1.11	1.2	1.43	1.44	1.95	2.26	2.42

从禁带宽度来看，Si、Cu_2S、GaAs、CdTe 等都适于制造太阳能电池。其中 Si、GaAs 常用作单晶或多晶薄膜太阳能电池材料，而 Cu_2S、CdTe 常用作陶瓷太阳能材料。

Cu_2S-CdS 基太阳能电池结构简单，成本相对低廉，容易实现规模化生产，有望解决日益严重的能源危机。Cu_2S-CdS 陶瓷太阳能电池常用烧结-电化学法制造，其主要工艺流程如下：原材料预处理-压片-烧成-加负电极-电化学处理-加正电极-装配。

Cu_2S-CdS 基太阳能电池结构如图 3.5-54 所示。Cu_2S-CdS 陶瓷太阳能电池的主要性能见表 3.5-27。

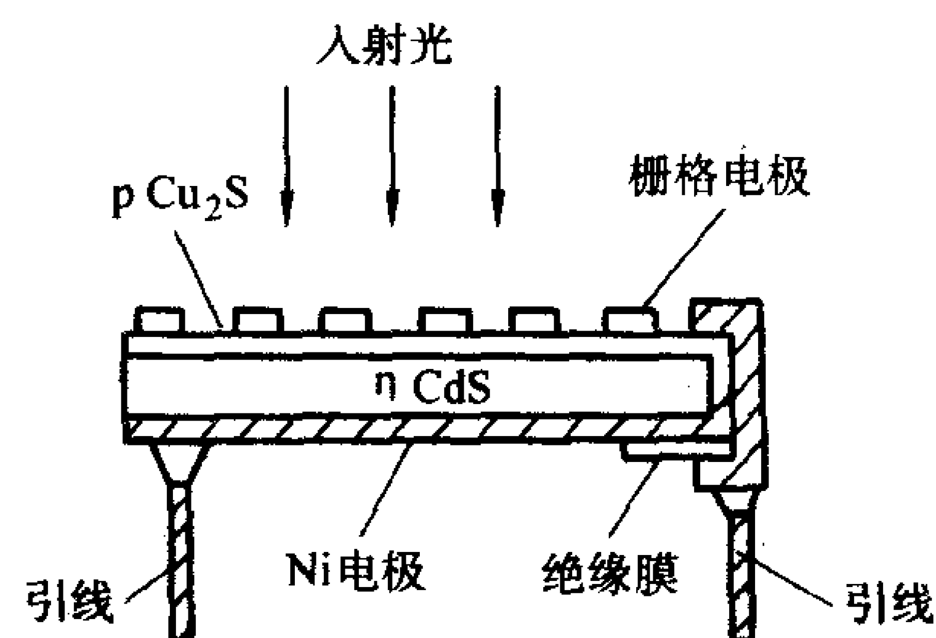


图 3.5-54 Cu_2S-CdS 陶瓷太阳能电池

表 3.5-27 Cu_2S-CdS 陶瓷太阳能电池的主要性能

特性	转换效率/%	开路电压/V	短路电流/mA·cm^{-2}
数据	6～9	0.45～0.48	25～35

Cu_2S-CdS 太阳能电池虽然不如硅太阳能电池性能优异，但它的成本低，耐辐射能力比硅太阳能电池强，因此在空间

技术中已有应用。它的主要缺点是有 Cu 离子迁移，使 Cu 离子扩散到 CdS 中，造成太阳能电池性能不稳定。它的另一个缺点是光电转换效率不高，近来有人在 CdS 中固溶一定量的 Zn，当组分为 $Cd_{0.57}Zn_{0.43}S$ 时，可使其晶格参数与 Cu_2S 完全一致，这对提高转换效率有显著效果。

7 半导体晶界层电容器陶瓷

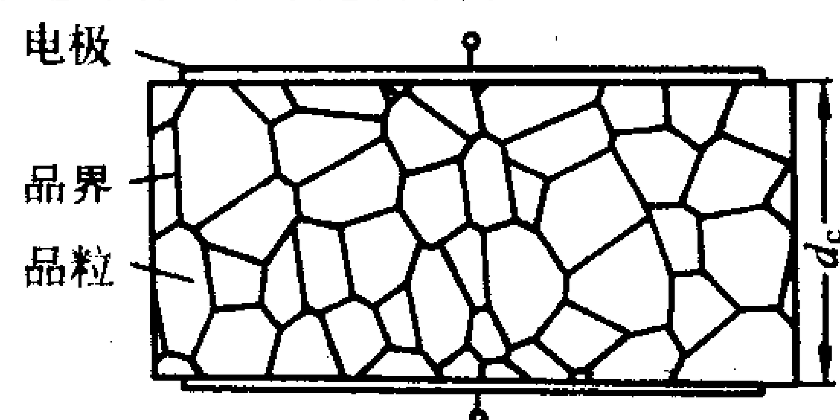
半导体晶界层电容器陶瓷是指通过特殊的工艺手段制得的具有特殊的显微结构——半导化的晶粒和绝缘化的晶界从而具有巨大的宏观介电常数的陶瓷材料。

半导体晶界层电容器陶瓷材料完全不同于以前的介质材料，它不是通过材料本身所具有的很强的内电场或是其他某种特定的性能，而是依靠绝缘化的晶界和半导化的晶粒这样一种特殊的显微结构，从而来获得高的介电常数的，它的基本原理可以用图 3.5-55 来说明。

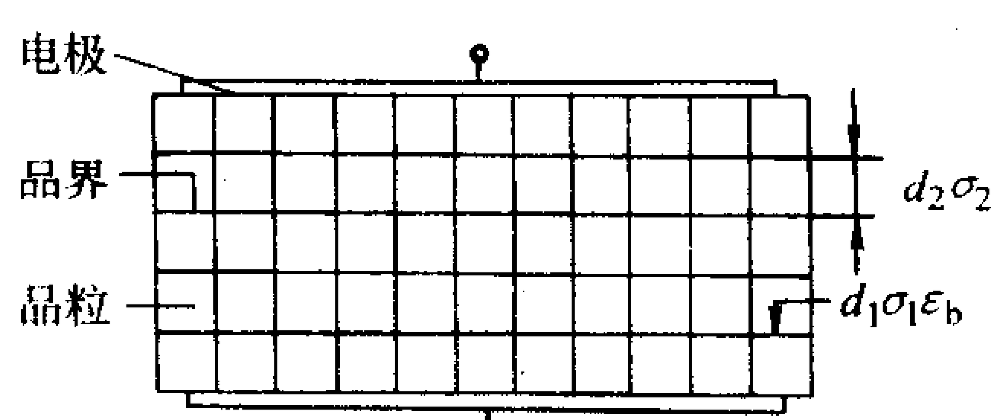
如图 3.5-55a 所示，两极间整个晶界层电容器材料最后可等效为一个电容器，两极间总电容可以表示为：

$$C_{tot} = \varepsilon_{eff} A / d_c \qquad (3.5\text{-}38)$$

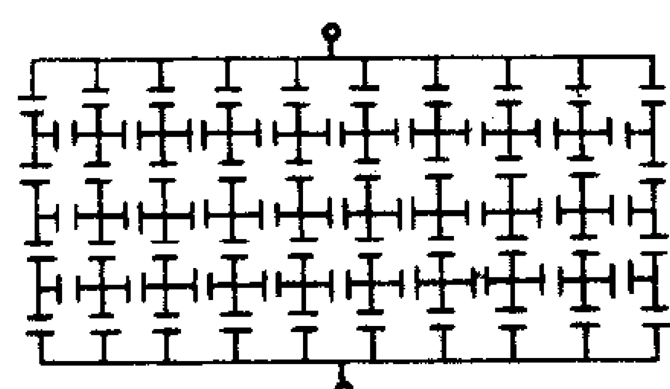
A 为电极板的横截面积；ε_{eff} 则为材料有效介电常数。



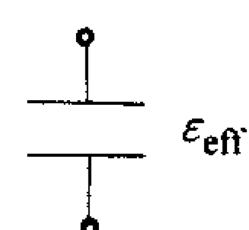
(a) 真实的显微结构



(b) 理想的显微结构



(c) 理想显微结构的等效电路



(d) 等效为一个电容器

图 3.5-55 晶界层电容器材料的显微结构与等效电路

而由图 3.5-55b，两电极间绝缘层层数 n 为：

$$n \approx d_c / d_2 \qquad (3.5\text{-}39)$$

对于晶界绝缘而晶粒半导化的晶界层电容器，晶界绝缘层也可以等效为一个微型的电容器，即把半导化的相邻晶粒看作电极，把绝缘层看作绝缘介质，其电容可以表示为：

$$C_1 = \varepsilon_b A / d_1 \qquad (3.5\text{-}40)$$

式中，d_1 为晶界厚度；d_2 为半导体晶粒内厚度；ε_b 为晶界层介电常数。材料总电容则相当于 n 个这样的电容器并联：

$$C_{tot} = C_1 / n \qquad (3.5\text{-}41)$$

于是可以得出：

$$\varepsilon_{eff} = (d_2 / d_1)\ \varepsilon_b \qquad (3.5\text{-}42)$$

因为 $d_2 \gg d_1$，所以晶界层电容器较晶界绝缘层的介电常数提高很多。

半导体晶界层电容器陶瓷是在 1961 年由 Waku 首次发明的，Waku 最初的工作是在掺 Dy_2O_3、SiO_2 的 $BaTiO_3$ 半导化陶瓷片上涂上 MnO_2，CuO，Te_2O_3，Bi_2O_3 等氧化物后通过热处理从而获得了晶界层电容器。

半导体晶界电容器陶瓷材料主要有 $BaTiO_3$、$SrTiO_3$、Ba(Ti，Sn)O_3、(Sr，Ca)TiO_3 和 (Ba，Sr)TiO_3。早期晶界层电容器的研究主要集中在 $BaTiO_3$ 系（居里温度约为 125℃），并一直是生产多层电容器的成分，其表观介电常数可达到 100 000 左右或更高。这种体系虽然有相当高的介电常数，但其损耗偏高，温度稳定性也较差。20 世纪 70 年代发现了居里温度（约 -250℃）远低于室温的 $SrTiO_3$ 材料，$SrTiO_3$ 基晶界层电容器材料的表观介电常数在 30 000 ~ 60 000 之间，与典型的第二类电容器相当，但损耗可控制在 0.5% 左右，温度稳定性好。以 $SrTiO_3$ 材料为基体的晶界层电容器材料的出现，因其具有较理想的介电温度系数和更高的色散频率等优良的综合性能，所以在实用化研究和理论研究方面很快引起人们的广泛注意。

由于半导体晶界层电容器陶瓷具有高的介电常数、低介电损耗、温度特性好、色散频率高，因而可以用作隔直、耦合、高频旁路、稳压稳流、滤波等高性能电子元件，有的还具有压敏和正的或负的温度系数，因此在广播、电视、通讯、计算机、消费类电子产品等领域具有广泛的应用前景。

7.1 半导体晶界电容器陶瓷制备工艺要点

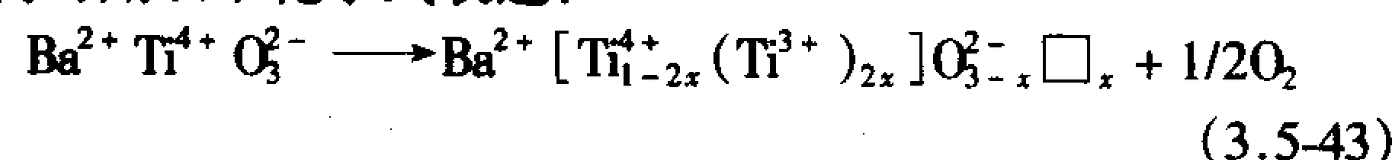
(1) 工艺流程

半导体瓷介电容器制造工艺流程（图 3.5-56）如下。

(2) 陶瓷的半导化处理

陶瓷介质的半导化是制造半导体晶界电容器的关键工艺之一，目前对 $BaTiO_3$ 等钙钛矿型陶瓷材料的半导化主要是通过强制还原半导化和掺杂半导化两种途径来实现的。但是由于仅靠强制还原制备出的半导化陶瓷材料的半导化程度和性能很有限，因此很少被采用。

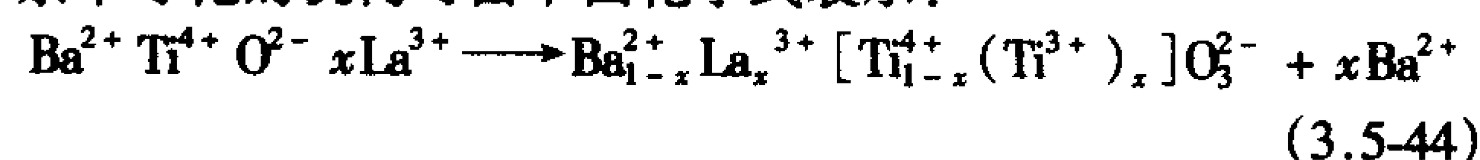
1) 强制还原半导化　在真空或惰性气氛中或在还原气氛中烧成钛酸钡陶瓷时，材料的电阻率很低，其半导化公式机构可用以下化学式表达：



$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-} \longrightarrow Ba^{2+}[Ti^{4+}_{1-2x}(Ti^{3+})_{2x}]O^{2-}_{3-x}\square_x + 1/2O_2 \qquad (3.5\text{-}43)$$

式中，□为氧空位；Ti^{3+} 可视为 $(Ti^{4+} \cdot e^-)$ 离子。

2) SiO_2（或 AST）并施主掺杂半导化　采用高纯的碳酸钡和二氧化钛或高纯度的草酸氧钛钡 [$BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$] 时，如果用少量的稀土氧化物（例如氧化镧、氧化铈、氧化钇、氧化铌）掺杂，采用通常的烧成方法制得的陶瓷在常温下为良好的 n 型半导体，电阻率更低。这种价控掺杂半导化的机构可由下面化学式表示：



$$Ba^{2+}Ti^{4+}O^{2-}\ xLa^{3+} \longrightarrow Ba^{2+}_{1-x}La_x^{3+}[Ti^{4+}_{1-x}(Ti^{3+})_x]O_3^{2-} + xBa^{2+} \qquad (3.5\text{-}44)$$

采用掺杂制备半导体陶瓷时，掺杂的浓度必须严格控制在一个很小的范围内，以免转变为电阻率很高的绝缘体。

一般采用适当的工业纯原料在空气气氛下烧成钛酸钡半导体陶瓷。但工业纯原料中往往含有较多的对钛酸钡陶瓷半

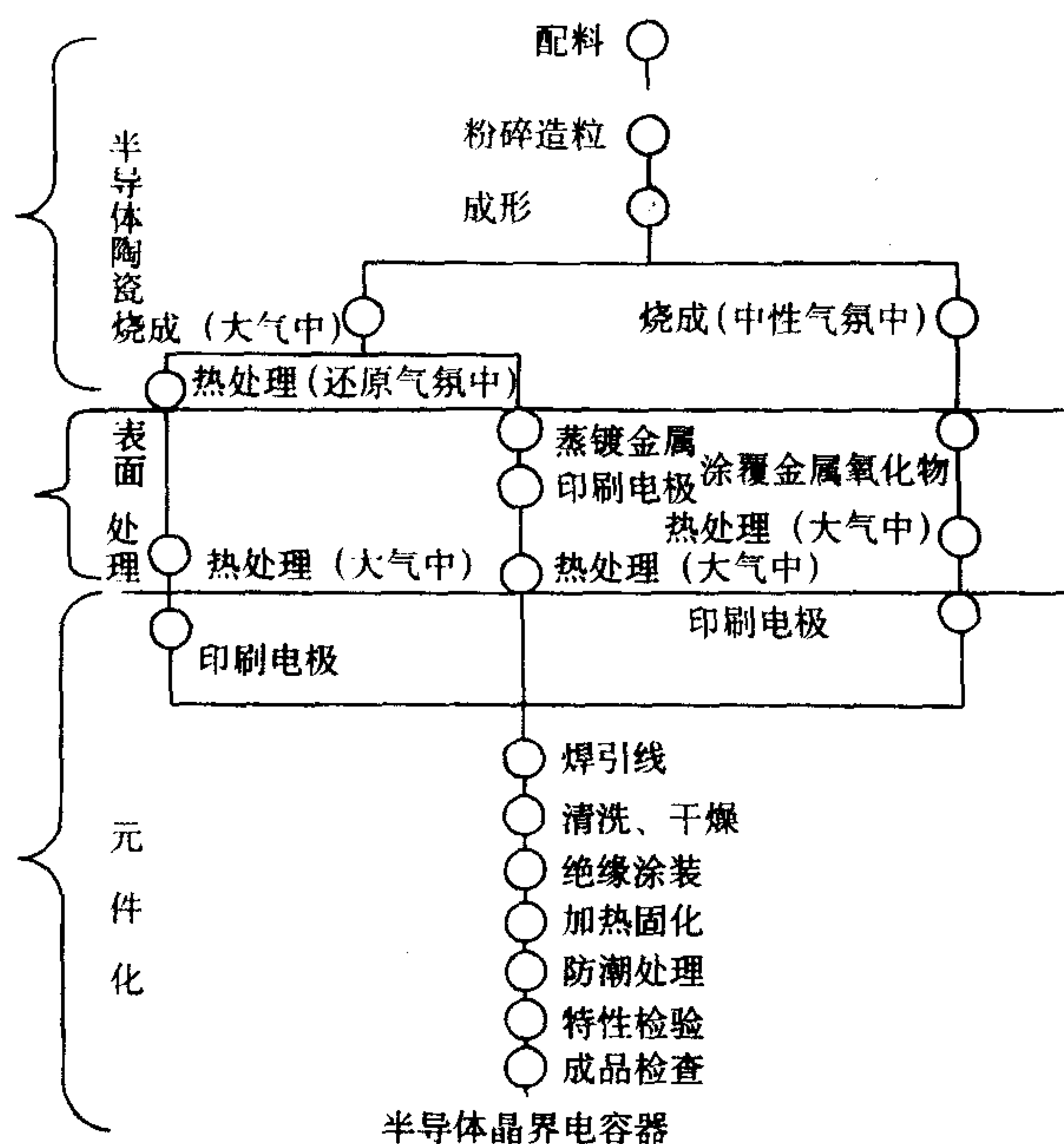


图 3.5-56　半导体瓷介电容器制造工艺流程

导化不利的受主杂质，在陶瓷中引入适当量的 SiO_2（或 AST）等掺杂物时，由于 SiO_2 等在 $BaTiO_3$ 中的溶解度很小，在较高温度下即与其他氧化物形成熔融的玻璃相，形成胶结钛酸钡晶粒的晶界层，同时把一些对半导化起不利作用的受主杂质吸收到玻璃相中，净化了钛酸钡晶粒，从而消除或削弱了这些受主杂质对钛酸钡陶瓷半导化的有害作用。

影响钛酸钡陶瓷半导化的因素很多，主要有加入物和杂质的影响、化学计量偏离率的影响和烧成与冷却条件的影响。

（3）晶界层的绝缘化

只有在半导化的陶瓷晶粒间形成绝缘的晶界层才能制备成晶界层电容器。晶界绝缘层的形成主要有两种途径：一种是对已烧结的半导化陶瓷基体表面涂覆低熔点金属氧化物，然后在高温下进行扩散，使杂质进入晶界形成绝缘层，即通常所说的二次烧结。另一种是在原料中直接加入受主杂质，利用烧结过程中受主杂质在晶界上的淀析使晶界绝缘，即通常所说的一次烧结。

虽然晶界层电容器对晶界的利用早已为人们所共知，但由于技术上特别是显微观察手段的有限，直接对晶界绝缘层的性质、结构和组成进行研究的尚不多见，也很不深入。

典型的 $SrTiO_3$ 晶界层电容器二次扩散制备工艺如下。

1）在 $SrTiO_3$（计作 1 mol）加入施主添加剂，例如，$x$mol Nb_2O_5（$x = 0.005 \sim 0.03$），及少量受主杂质，例如可选择 Na_2O、CuO 等，然后混料、球磨、干燥。加入过量 TiO_2 可作液相烧结助剂使用，加入 Al_2O_3、SiO_2、TiO_2 可改善显微结构和性能，作为烧结促进剂而采用。

2）粉料在 1 400 ~ 1 490℃、H_2 和 N_2 混合的还原气氛下烧结，得到晶粒大小约在 50 ~ 80 μm 的半导化陶瓷片。

3）在烧结后的样品上涂上金属氧化物 $PbO \cdot Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ 或扩散 B_2O_3 等，在 1 000 ~ 1 200℃的氧化气氛下煅烧，使氧化物渗透到陶瓷基体内，在晶粒周围形成晶界绝缘层。

最后涂银。

除了涂覆扩散形成晶界绝缘层外，以气相扩散为代表的新的晶界绝缘工艺正在形成。这种方法工艺简单，重复性和一致性好，有可能代替涂覆扩散工艺。

7.2　半导体晶界电容器的性能与用途

几种具有代表性的半导体晶界电容器的性能见表 3.5-28。

表 3.5-28　典型半导体晶界电容器的性能

主要成分	受主性添加剂、烧结助剂及添加方式	ε（25℃）10^4	tan δ（25℃）	温度特性 Δε/ε ~ T	平均晶粒尺寸 /μm
$SrTi_{1.004}O_3$ + 0.2%（摩尔分数）Nb_2O_5 + 0.02%（质量分数）Al_2O_3 + 0.04%（质量分数）SiO_2	二次烧结，涂覆扩散低溶物 Bi_2O_3-PbO-CuO-B_2O_3	5	0.7%	−20% ~ +12%（−25 ~ 120℃）	50
$(Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ + 0.5%（摩尔分数）TiO_2 + 0.1%（摩尔分数）Nb_2O_5	二次烧结，加入 0.5% ~ 2%（质量分数）CuO，1 300℃以上烧结	>10	<3%	−56% ~ +22%（−30 ~ 130℃）	~50
$SrTiO_3$ + 0.5% ~ 1.0%（摩尔分数）Nb_2O_5 + 0.04%（摩尔分数）Al_2O_3 + 0.06%（摩尔分数）SiO_2 + 1%（摩尔分数）Li_2CO_3	二次烧结，加入 0.5% ~ 2%（质量分数）CuO，1 300℃以上在不同气氛下烧结	0.7（空气中） 3（真空中）	2%	−20% ~ +12%（−25 ~ 120℃）	8 30
$SrTiO_3$ + 0.6%（摩尔分数）Nb_2O_5 + Li_2CO_3	CuO 气相扩散，二次烧结	9	1%	±15%（−25 ~ 120℃）	50
$SrTiO_3$ + Nb_2O_5 + CuO	二步烧结，涂覆 PbO-Bi_2O_3-B_2O_3	10.9	0.5%	±15%（−25 ~ 120℃）	>85
$(Sr_{0.7}Ba_{0.3})TiO_3$ + 0.5%（摩尔分数）Nb_2O_5 + 2%（摩尔分数）Li_2O-SiO_2 + 0.2%（摩尔分数）B_2O_3	一步烧结	2.5	2%	−14% ~ +10%（−25 ~ 120℃）	
$Sr_{1.01}TiO_3$ + 1.5%（摩尔分数）Bi_2O_3 + 0.5%（摩尔分数）SiO_2 + 1.27%（摩尔分数）$Sr(Li_{1/4}Nb_{3/4})O_3$ + 0.23%（摩尔分数）Li_2CO_3	一次低温烧结	3.5	0.9%	< ±5%（−25 ~ 85℃）	约 10

编写：董显林（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第6章　离子导电陶瓷

具有离子导电特性的陶瓷称为离子导电陶瓷，它们可以应用在固态电池、传感器、物质提纯以及热力学测定等多方面，因而深受人们的关注。快离子导电陶瓷通常要求其离子电导率大于 10^{-2}S/cm，且电子电导很小，电导活化能应小于 0.5 eV。目前，比较引人注目的快离子导电陶瓷主要有稳定 ZrO_2、β-Al_2O_3、Nasicon、钙钛矿结构的质子导体以及 CeO_2 基固溶体等。准液态传导的快离子导体是一类特殊的无机材料，由于它们在常温下就具有很高的离子电导率，因此在很多领域都得到了规模化的应用（也包括在本章中）。锂离子导体、钠离子导体、氧离子导体、质子导体等是最常见的快离子导电材料，它们的应用涉及化学电源、传感器、电色器件等多个方面，某些应用已经得到了规模化的推广。

1　氧化锆导电陶瓷

最早在 1900 年 Nernst 发现含 CaO 的 ZrO_2 在 650℃以上具有氧离子导电性，引发生成了 1943 年 Wagner 的空穴导电机制，并在 20 世纪 60 年代开始在氧传感器上获得实际应用。随着其在氧传感器、高温燃料电池以及热力学检测等方面的应用日益广泛，有关氧化锆离子导电陶瓷的研究也进入了新的阶段。ZrO_2 基固体电解质也是迄今为止最有实际意义和应用前景的固体电解质。

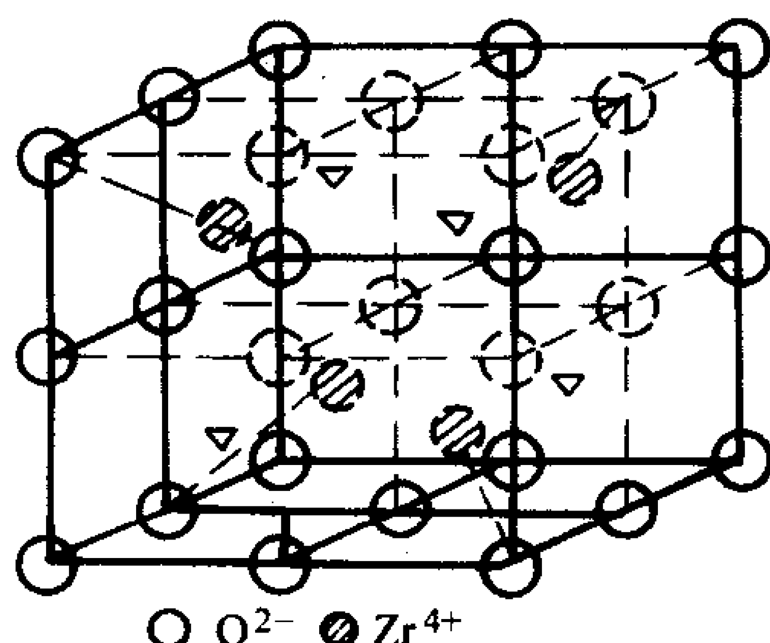
1.1　氧化锆的晶体结构及其离子导电性

ZrO_2 具有单斜、四方和立方等三种晶型，在一定的温度时可以相互转变：

单斜⇐(1 170℃)⇒四方⇐(2 370℃)⇒立方⇐(2 680℃)⇒液态

立方相稳定存在于 2 370 ~ 2 680℃之间，具有萤石型结构。萤石型结构是一种开放的、典型的氧离子导体的晶体结构，如图 3.6-1 所示，其中 Zr^{4+} 占据在氧八面体中心，与各 O^{2-} 等距离，而 O^{2-} 则处在锆四面体的中心。由于 Zr^{4+} 仅占据了一半的氧八面体位置，大量的氧八面体空隙使结构保持松弛状态，因此 O^{2-} 可以扩散、迁移。由于纯的立方相 ZrO_2 仅在高温时存在，若要获得室温下稳定存在的立方相 ZrO_2，则需要添加适当的二价或三价离子，常用的稳定剂离子为 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Y^{3+} 以及其他三价稀土离子等。

低价离子的掺入不仅起到了相稳定的作用，同时提高了 ZrO_2 中可迁移氧空位的浓度，从而提高了 ZrO_2 的离子导电性。在 ZrO_2 的晶格内，同时存在着阳离子、阴离子、自由电子和电子空穴等载流子，它们分别对应于离子迁移和电子或电子空穴迁移产生的电导，ZrO_2 的电导率即是这些载流子电导率的总和。由于 Zr^{4+} 的扩散系数很小，故氧化锆中的离子电导主要源于 O^{2-}，并表现为氧离子空位导电机理。与 Zr^{4+} 半径相似的二价或三价阳离子稳定剂，可以有效地引入氧离子空位，从而提高氧离子的电导率。例如：当氧化钙掺杂到氧化锆时，有：$CaO(s) \xrightarrow{ZrO_2} Ca_{Zr}'' + O_o + V_o^{\cdot\cdot}$。因此，$Ca^{2+}$ 占据 Zr^{4+} 位置导致 O^{2-} 的相对减少，从而形成氧离子缺位型固溶体，生成 $Ca_xZr_{1-x}O_{2-x}$ 的非计量化合物，氧离子便可通过这种空位型的缺陷结构进行传导。图 3.6-1 为稳定 ZrO_2 的离子导电的机理。显示了 ZrO_2 的离子电导率随着温度升高而不断增大，如表 3.6-1 所示。



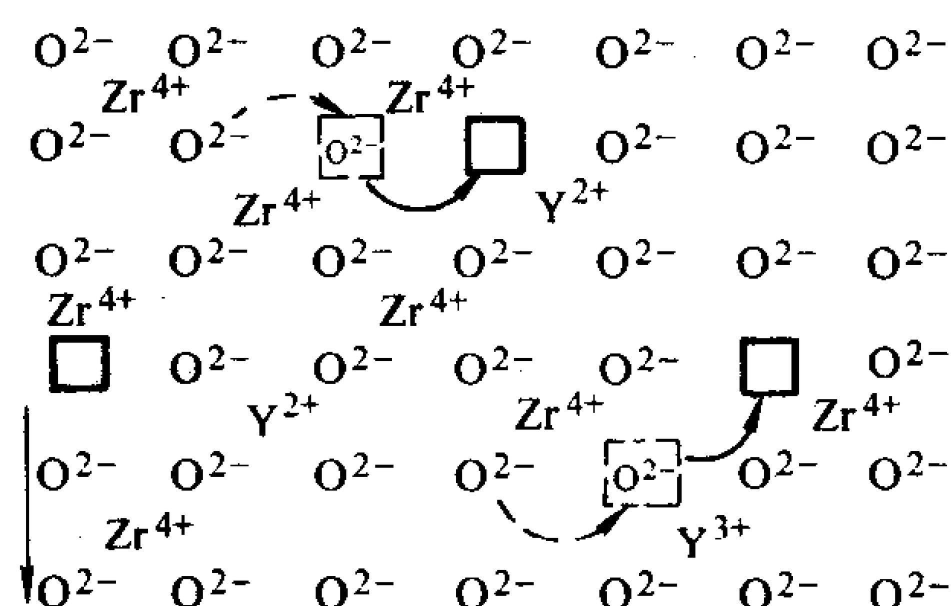


图 3.6-1　稳定 ZrO_2 的晶体结构和离子导电机理示意图

表 3.6-1　萤石型 ZrO_2 基固溶体的电导率

固溶体的组成	电导率/S·cm⁻¹	
	1 000℃	800℃
$(ZrO_2)_{0.89}(CaO)_{0.11}$	4.5×10^{-2}	6×10^{-3}
$(ZrO_2)_{0.85}(CaO)_{0.15}$	2.5×10^{-2}	2×10^{-3}
$(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$	1.0×10^{-1}	2×10^{-2}
$(ZrO_2)_{0.91}(Yb_2O_3)_{0.09}$	1.6×10^{-1}	3×10^{-2}
$(ZrO_2)_{0.85}(Sc_2O_3)_{0.15}$	1.3×10^{-1}	5×10^{-3}
$(ZrO_2)_{0.9}(Nd_2O_3)_{0.1}$	6.0×10^{-3}	1×10^{-3}
$(ZrO_2)_{0.9}(Gd_2O_3)_{0.1}$	—	2×10^{-3}
$(ZrO_2)_{0.85}(Sc_2O_3)_{0.15}$	1.3×10^{-1}	5×10^{-3}
$(ZrO_2)_{0.9}(Sm_2O_3)_{0.1}$	5.8×10^{-2}	—
$(ZrO_2)_{0.85}(La_2O_3)_{0.15}$	1.5×10^{-3}	—

如表 3.6-1 所列，用氧化钙稳定的 ZrO_2 长期稳定性较差，而价格较昂贵的稀土如 Sc 作为稳定剂，可获得很好的导电性，但难以得到实际应用。Y_2O_3 由于其价格相对较为便宜，是目前使用较为普遍的稀土稳定剂。Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 简称 YSZ，在各种掺杂的 ZrO_2 导电陶瓷中，Y_2O_3 掺杂的全稳定 ZrO_2（YSZ）是固体氧化物燃料电池（SOFC）最普遍采用的氧离子导电陶瓷，它在氧化和还原气氛中都具有很好的稳定性，但所需的烧结温度高，机械性能较差，在制备中容易产生裂纹，甚至影响材料的使用性能。全稳定 ZrO_2 陶瓷中的晶粒在烧结过程中容易长大，并影响其离子导电性。掺入适量的第二相如氧化铝，可以抑制 ZrO_2 的晶粒长大，从而提高其力学性能。图 3.6-2 所示的 ZrO_2-Y_2O_3 体系的相图说明，在很宽的 Y_2O_3 含量范围内出现立方相固溶体。图 3.6-3 是不同温度时 ZrO_2 的电导率随 Y_2O_3 含量的变化情况。可见，当 Y_2O_3 添加量为 8% ~ 9%（摩尔分数）时，电导率达到最大，气相氧分压对 ZrO_2 的离子电导影响很小。在 1 000℃时，此组成的电导

活化能为 0.7～0.8 eV。用浓差电池电动势测量法所测得的 ZrO_2-Y_2O_3 在 900℃时的电子迁移率和电子空穴迁移率都很低，但在很低的氧分压条件下会产生电子电导。Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 其电导率在较高温度时也存在老化行为，在实际使用中需引起注意。

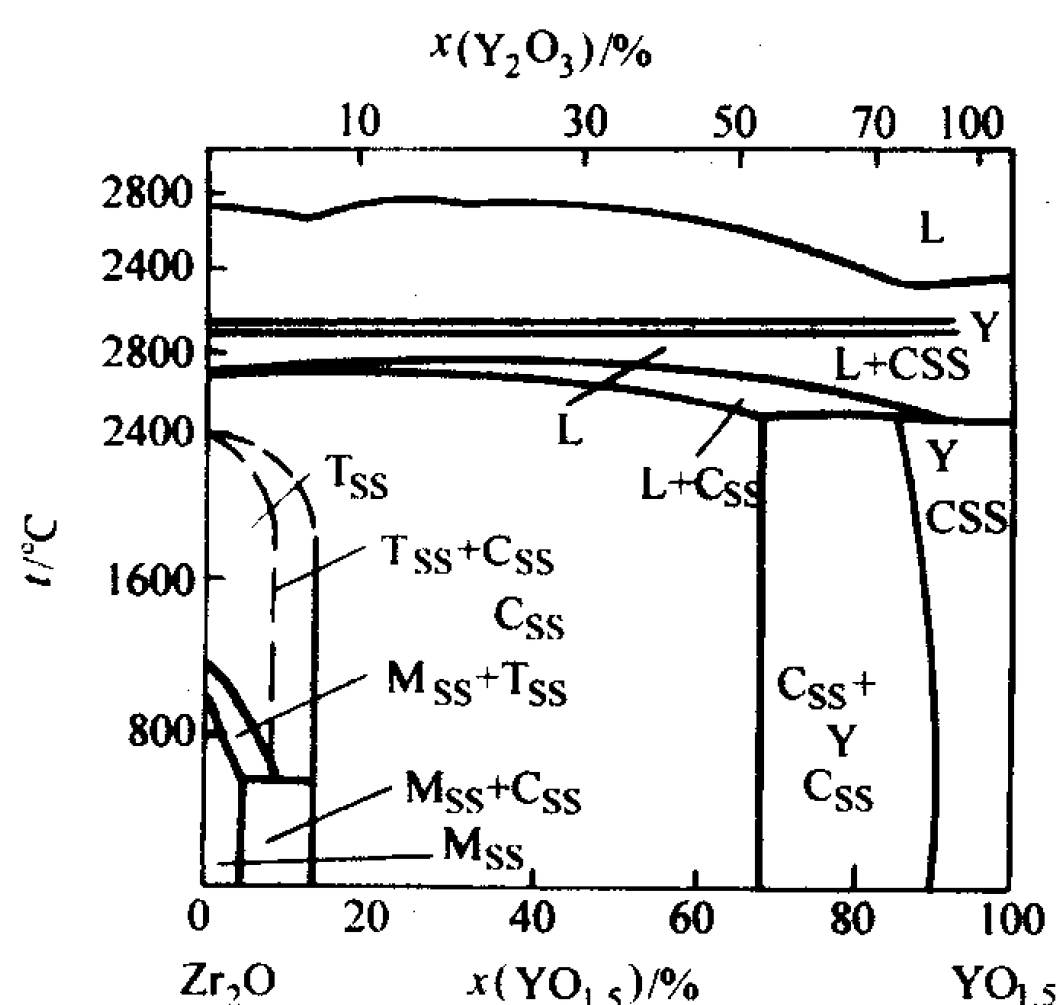


图 3.6-2　ZrO_2-Y_2O_3 体系的相图

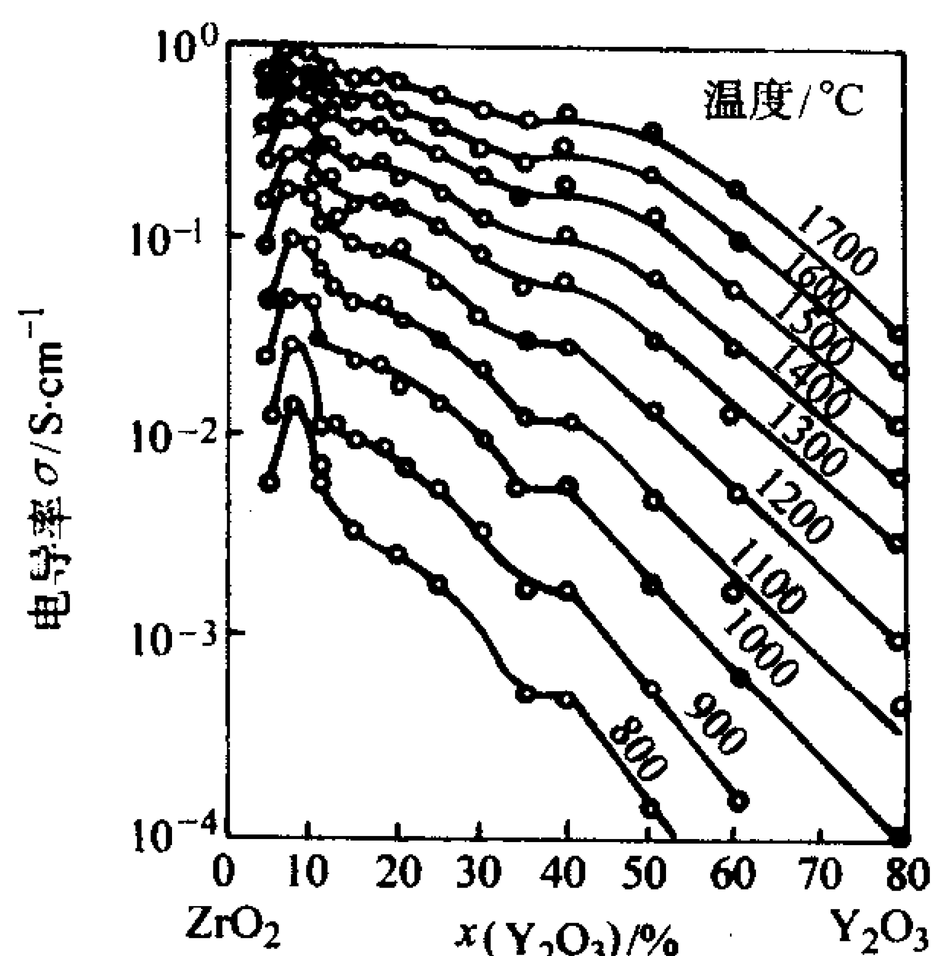


图 3.6-3　ZrO_2-Y_2O_3 体系电导率随温度和组成的变化

1.2　氧化锆粉体的制备技术

全世界 98%以上的锆是从自然界的锆英石（$ZrSiO_4$）提炼而来，由于锆英石是非常稳定的矿物，工业生产通常将其分解或转化为可溶性的盐类，以此来提取氧化锆。而随着精细陶瓷对粉末形貌与粒度要求的提高，更多的合成氧化锆粉体的方法也应运而生。

1.2.1　锆英石分解法

锆英石分解法以锆英石为原料，对应不同温度环境采取不同的分解方式：①在等离子炉中高温直接热解；②在高于 1 600℃的温度中经炭粉还原后再氧化为氧化锆；③在 800～1 000℃下加炭粉氯化为氯化锆，再氧化脱氯得到氧化锆。

1.2.2　固相合成法

固相合成法是最早期和传统的粉体合成方法。其主要过程是将按化学计量比配好的氧化锆和稳定剂的混合原料，加入适量的黏结剂，在球磨机内磨细后压块，在高温（如 1 400～1 650℃）下煅烧。经煅烧的料块再进行球磨，可制得粒径在 2 μm 以下的氧化锆粉体。显然，这种传统的工艺过程不但费时，流程难以控制，而且易引入杂质，粉料和制品的均匀性均较差。采用固相合成法只能得到微米级的 ZrO_2 粉体，粉体的活性差，陶瓷制品的质量难以得到提高。

1.2.3　化学共沉淀法

化学法是制备高活性 ZrO_2 粉体的有效手段，其中化学共沉淀法是最常用的方法。它的基本原理是在多种阳离子的溶液中加入沉淀剂，使所有离子完全沉淀。制备 ZrO_2 粉体时通常将 Zr^{4+} 和稳定剂离子按配比溶于水中，加入 OH^-、CO_3^{2-} 或 $C_2O_4^{2-}$ 等其中的一种，使之形成共沉淀的氢氧化物或碳酸盐或草酸盐化合物。将共沉淀化合物在 300～1 200℃温度下加热分解得到氧化物粉体。用共沉淀法制得的 ZrO_2 粉体的粒径为几十纳米，颗粒大小受共沉淀体系的酸度、稳定剂种类以及合成温度、时间等因素的影响。

1.2.4　溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法没有统一的方法，取决于所选的原料。根据原料的种类可分为有机途径和无机途径两类，将金属盐溶液（包括金属有机物）加入到稳定溶液中，加入成胶剂等并通过加热进行水解、缩聚而得到凝胶，进而在 400～600℃加热蒸发、缓慢分解得到氧化锆粉体。绍胶-凝胶法的优点在于化学均匀性好，粉体纯度高，颗粒尺寸小，粒度分布窄。以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 YCl_3 为原料，以尿素为成胶剂的溶胶凝胶法，得到 ZrO_2 粉体的粒径为 6 nm 的 YSZ 纳米粉体。溶胶-凝胶法在蒸发过程中可能会造成相的分凝。

1.2.5　水热法

水热法的优点在于通过反应直接生成 ZrO_2 粉体，避免了一般湿化学法需要经过煅烧转化成 ZrO_2 这一可能形成硬团聚的过程。所获得的晶粒发育较完整，分布范围也较窄。

将金属锆与水置于铂金属容器内，在高温、高压条件下，锆与水发生如下反应：



$$Zr + 2H_2O \longrightarrow ZrO_2 + 2H_2 \uparrow \tag{3.6-1}$$

并可直接获得 ZrO_2 粉体，如果用含有稳定剂离子如 Y^{3+} 等的水溶液代替水，则可用此法直接获得稳定或部分稳定的 ZrO_2 粉体。

水热法的一个发展方向是用有机溶剂取代水，以进一步减少团聚，如 $Zr(OH)_4$ 在甲醇中结晶得到的 ZrO_2 粉体，在 1 070℃条件下即可获得相对密度达 96%的 YSZ 材料。

1.2.6　乳浊液法

乳浊液法是利用有机溶剂和水溶液在一定条件下（如添加表面活性剂）混合形成 W/O（或 O/W）型的乳浊液，反应控制在分散的小液滴中进行。如以二甲苯为有机相和 $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液形成的 W/O 型乳浊液，制得的 ZrO_2 粉体颗粒大小仅几纳米或十几纳米。乳浊液法是一种比较新颖的方法，有待进一步研究。

1.2.7　微乳法

微乳法制备超细粉体是近年来迅速发展的一种方法。与上述的乳浊液法相似，通常由油（通常为碳氢化合物）、水（或电解质水溶液）及表面活性剂组成。不同的是，微乳液法的液滴仅几纳米到几十纳米，属于热力学稳定体系。用航空煤油、$ZrOCl_2$ 水溶液及磷酸三丁酯形成的微乳液，可制备平均颗粒为 25 nm 的 ZrO_2 粉体。微乳法制备 ZrO_2 粉体仍有很多问题有待进一步研究。

1.2.8　醇盐水解法

醇盐水解法是利用一些金属的有机化合物能溶于有机溶剂且遇水后能进行水解反应的特性制备陶瓷粉体的。由于金属醇盐试剂的纯度很高，因此用这种方法能制备纯度高、无团聚且尺寸小的球形颗粒理想粉体。但由于金属醇盐原料来源困难，价格贵，该方法的实际应用受到限制。

1.2.9　喷雾干燥法

将锆及其他添加剂的盐溶液喷入热风中，在高速离心作用下分散为小液滴，然后迅速干燥，由此可得到 0.1～10 μm 的球形氧化锆粉末。该法适用于大批量、连续性的制粉过程。

以上不同方法制备氧化锆粉末的各项性能指标如表3.6-2所示。

表3.6-2　氧化锆粉末制备方法的性能评价

制备方法	常规方法	溶胶－凝胶法	共沉淀法	水热法	喷雾干燥法
成本	较低	高	适中	适中	较低
组分控制	差	良好	较好	较好	良好
形态控制	差	一般	一般	较好	一般
粉末活性	差	较好	较好	较好	一般
纯度/%	<99.5	>99.5	>99.5	>99.5	>99.5
均匀性	差	良好	较好	良好	良好
团聚程度	一般	一般	高	低	一般
煅烧处理	有	有	有	无	有
研磨处理	有	有	有	无	无

1.3　氧化锆陶瓷的烧结

实际使用的ZrO_2陶瓷不仅需要有很好的离子导电性，而且要求优良的力学性能。因此，作为离子导电陶瓷使用的ZrO_2，不仅需要有很高的致密度，而且需要有均匀的显微结构。ZrO_2陶瓷的烧结制度很大程度上取决于粉体的性能。由于采用了各种化学法制备技术，ZrO_2粉体的颗粒基本可控制在纳米级，烧结温度可大大降低。控制陶瓷中的晶粒异常长大是提高ZrO_2导电陶瓷综合性能的有效手段，也是人们普遍关心的研究课题。

无压烧结由于设备简单，易于工业化生产，仍是ZrO_2陶瓷烧结主要采用的方法。其整个过程是在没有外加驱动力的情况下进行的，烧结驱动力主要是粉末本身自由能（表面能）的变化，但可加入某些烧结助剂形成液相传递物质。此方法工艺较为简单，适合大批量生产，

热压烧结用于制备ZrO_2陶瓷与无压烧结相比，不仅可以降低烧结温度，缩短烧结时间并可在无烧结添加剂的条件下制备出显微结构均匀且不含气孔的完全致密陶瓷。所得材料具有强度高、韧性好和韦伯尔模数大的优点，缺点是成本高，条件要求苛刻。

1.4　氧化锆陶瓷膜

近年来，ZrO_2陶瓷膜由于在高温氧化物燃料电池中潜在的应用引起了人们的兴趣。目前，制备ZrO_2陶瓷膜的方法主要有溅射法、化学气相沉积法（CVD）、电化学气相沉积法（EVD）、电子束物理气相沉积法（EB－PVD）、等离子喷涂以及溶胶-凝胶法等。

用溅射法可以制备出致密的YSZ薄膜，但膜生长速度较慢（<1 μm/h）；CVD法需要在1 000～1 100℃的高温条件下进行淀积，同时它以$ZrCl_4$和YCl_3等氯化物为源物质，反应过程中有氯气生成，因此这种方法的应用受到了一定的限制。电化学气相沉积法是在CVD法的基础上建立的，其实质是运用YSZ的氧离子传导特性，在多孔的ZrO_2基体上沉积致密YSZ膜的制备技术。与CVD相同，它也使用Zr和Y的氯化物为源物质。膜的生长过程受YSZ中的电子迁移特性控制。EV－PVD则利用高能电子束来加热和气化ZrO_2陶瓷原料，得到原子尺寸的气体，然后再在基质表面沉积，其结构不同于传统的陶瓷薄膜，ZrO_2晶粒呈等轴状并柱状生长排列，柱状晶粒间的气孔为纳米尺寸分布，该方法成本昂贵，沉积效率低，使其应用受到了限制。

等离子喷涂的工艺特点是可以形成能量很集中的10 000 K以上的电弧温度，在此温度下，各种材料都可熔化，实现了各种高熔点制止的喷涂，喷涂效率高、速度快，尤其是真空环境下孔隙率<1%，而从该方法上新发展的超音速等离子喷涂效率则可更高。溶胶-凝胶法由于设备简单、可成膜面积大、组分控制容易、热处理温度低，是较有效的制膜方法。大多数锆的化合物都能用作溶胶-凝胶法的前驱体，其中锆的醇盐最常用。但是由于锆的醇盐极易水解，制备溶胶时必须严格控制操作条件，防止缩聚过程中产生沉淀或形成不稳定的溶胶，从而给操作带来很多不便，且原料价格较昂贵。这两种制备ZrO_2膜的方法具有较好的推广价值。

1.5　氧化锆导电陶瓷的应用

作为离子导电陶瓷，ZrO_2已经获得了多方面的应用，特别是在氧传感器中的应用，是离子导电陶瓷最为成功的应用实例。近年来，作为固体氧化物燃料电池电解质薄膜的应用也引起了人们极大的兴趣。其应用于检测氧气浓度和制造燃料电池上的工作原理如图3.6-4所示。

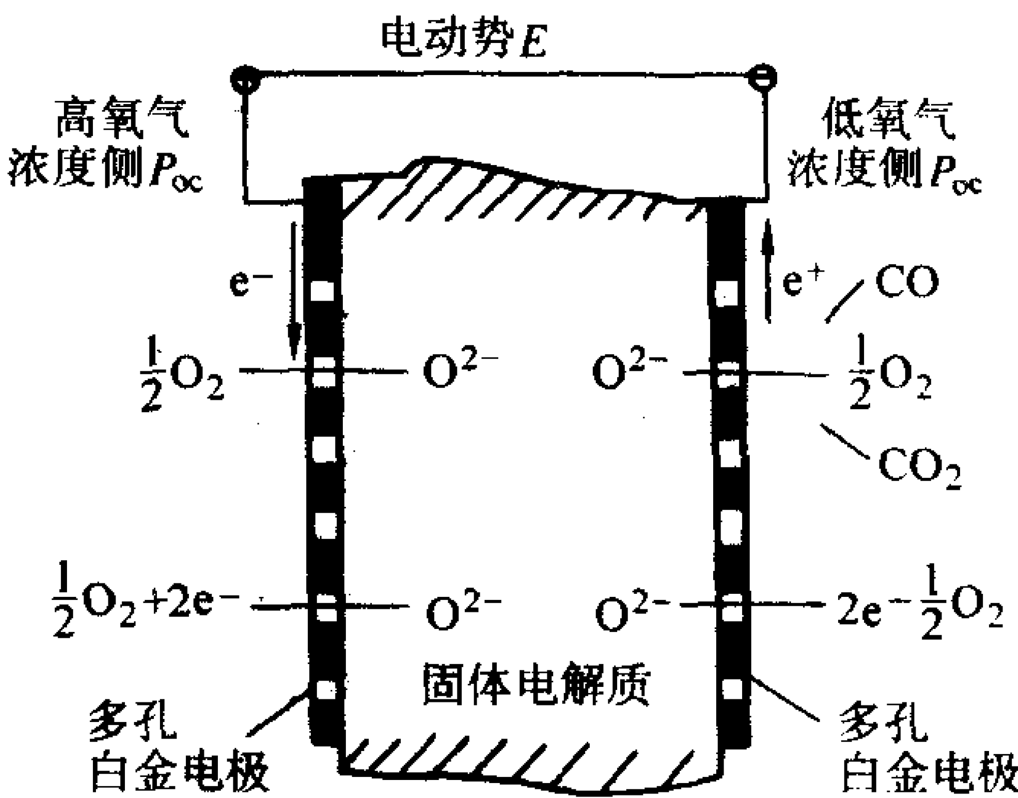


图3.6-4　固体电解质产生电动势的工作原理

由于ZrO_2晶格上有氧离子空位，当它两侧的氧气浓度或压强存在位差时，氧便会以氧离子形式通过带氧空位的固体电解质从高浓度侧导向低浓度侧。根据Nernst公式产生的电动势$E=(RT/4F)\ln(p_c/p_a)$，式中，R为气体常数；T为热力学温度；F为法拉第常数；p_c为阴极氧气分压；p_a为阳极氧气分压。

1.5.1　氧传感器

氧传感器的主要应用可归纳为四个方面：①烟气测氧，主要用于发电厂、钢铁厂、化工厂等企业；②汽车尾气测量，主要用于各类载人汽车；③钢液测氧，主要用于炼钢；④惰性气体测氧，主要用于空分厂和化肥厂等。其中，用于钢液测氧来及时判断冶炼终点以获得优质钢是20世纪70年代以来主要的应用。而随着日益增多的汽车尾气排放带来严重的空气污染，氧化锆传感器可作为小巧的构件置于尾气管上实现电子喷油自控便可降低数倍排污量，这一关联到亿万人生活的应用更是促进了氧化锆氧传感器的进一步发展。

ZrO_2氧传感器主要有两种类型，一种为固体电解质浓差电池型，另一种为电化学氧泵型（别称极限电流型）。浓差型汽车ZrO_2氧传感器的结构如图3.6-5所示，其采用稳定的ZrO_2陶瓷作成一端密封的空心管，内表面覆盖铂膜作为参比电极，暴露于氧分压已知的参比空气（大气）中，外表面覆盖铂膜作为工作电极，暴露于氧分压待测的气氛中，测出工作温度和内外电极间的电动势，便可测得待测气氛中的氧分压。浓差型汽车ZrO_2氧传感器主要应用于汽车尾气排放的空燃比三元催化系统。汽车尾气排放的有害物主要有CO、HC、NO_x等，其在传感器的铂膜上可催化氧化为CO_2、H_2O、N_2等物质，然而，这些催化反应中催化剂的反应特性与通过尾

气的含氧量有关。因此由催化反应导致的净化效率就与发动机的空气和燃料的比例（空燃比）有关。为了获得最佳的净化效率，空燃比应尽可能地控制在理论值（约为 14.5）附近，这是氧传感器中铂的表面从氧气过剩的状态变为零的状态，ZrO_2 两边的氧浓度之比急剧变化，浓差电势也相应变化，其特性如图 3.6-6 所示。

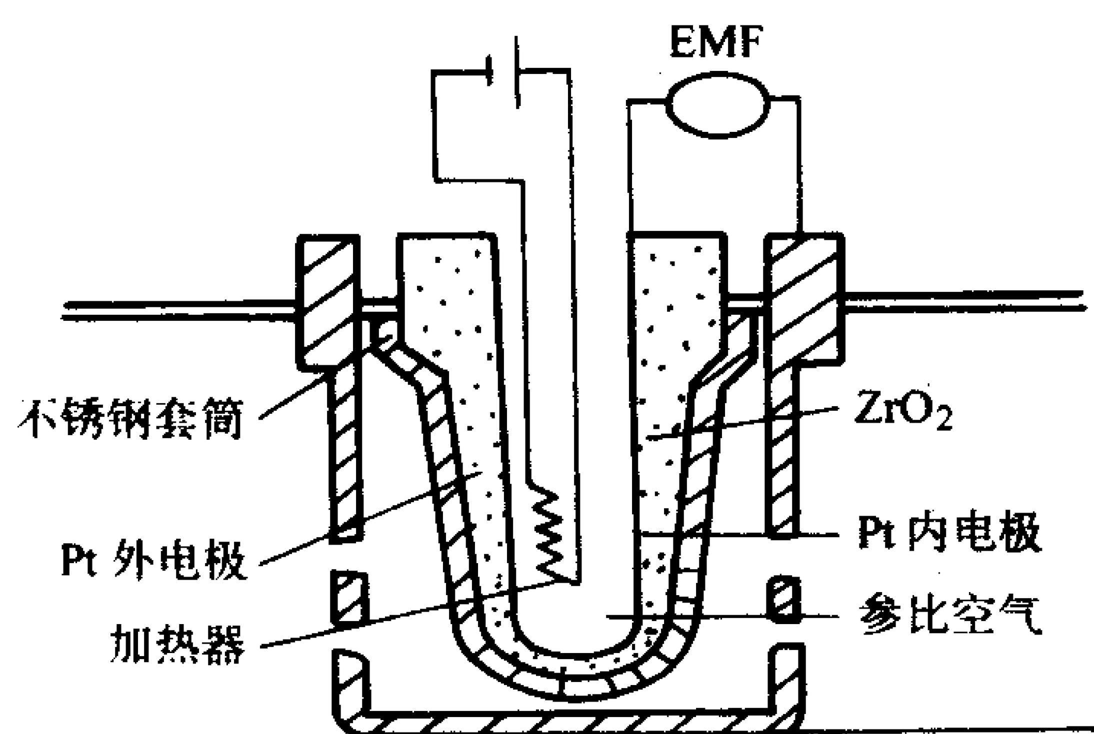


图 3.6-5　浓差型汽车 ZrO_2 氧传感器结构示意图

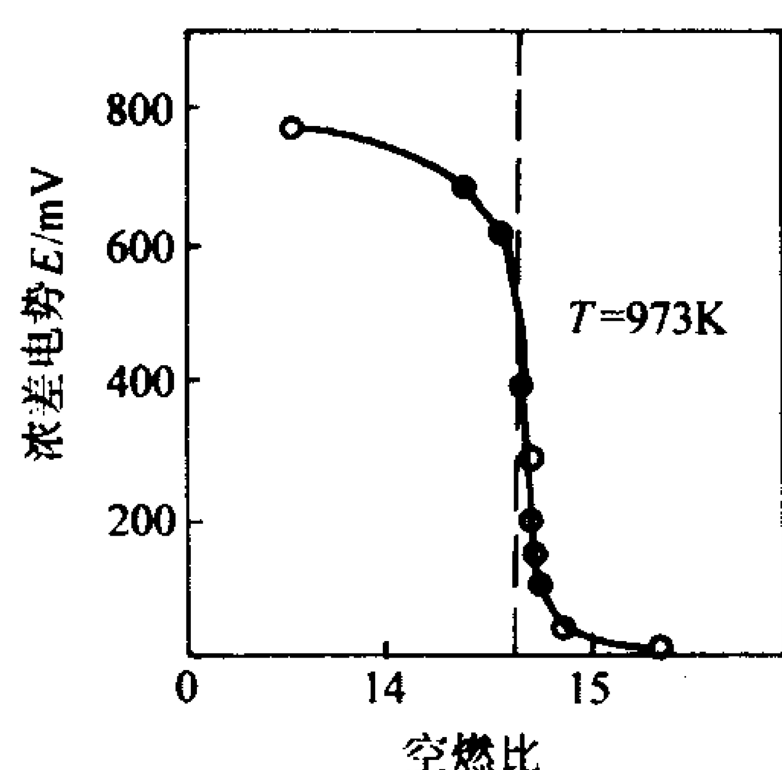


图 3.6-6　浓差型汽车 ZrO_2 氧传感器的输出特性

氧泵型的原理实际上是浓差型的逆反应，在稳定的 ZrO_2 两侧加上外加电源，ZrO_2 中便能产生氧离子的移动，称为氧泵作用。氧泵型汽车 ZrO_2 氧传感器的基本结构如图 3.6-7 所示，在稳定的 ZrO_2 两侧形成铂电极，在待测气氛一侧有带孔的罩，在传感器两侧加电压后，由于氧泵作用产生电流，氧离子从带孔罩一侧的阴极移向阳极，此时测得的电压－电流特性在某一电压范围内形成恒定电流，称为极限电流，该电流的大小与带孔罩中流入的待测氧分压有关，据此可以测定氧浓度。由于氧泵型相对于浓差型 ZrO_2 氧传感器来说具有使用寿命更长、不用参比电极、敏感性高、响应时间短、校正不需要基准气体、受可燃气体影响较小等优点，可望成为将来在汽车尾气净化上发展的主流方向。

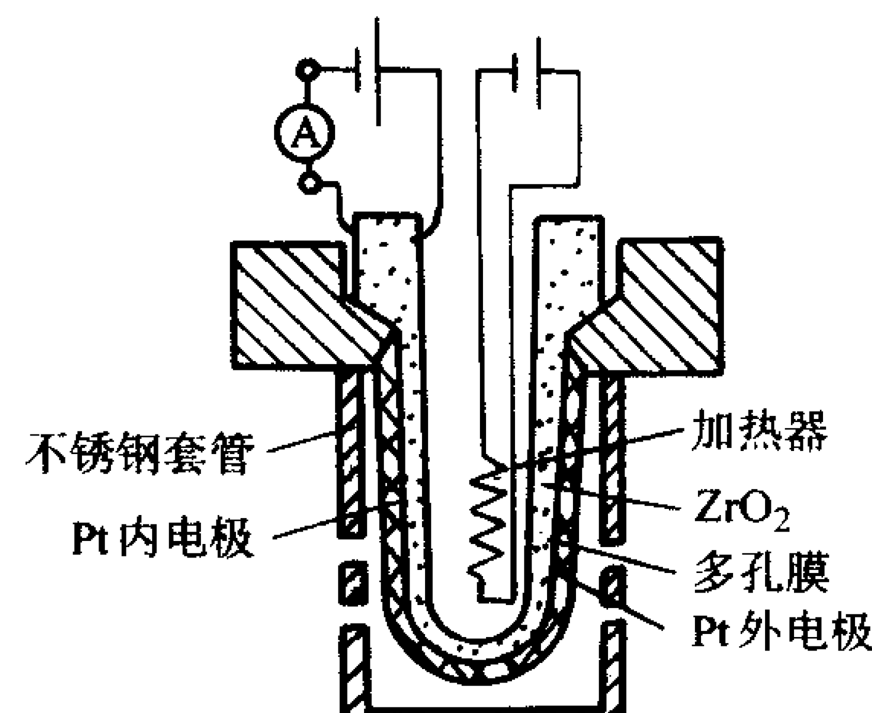


图 3.6-7　氧泵型汽车 ZrO_2 氧传感器结构示意图

由于 ZrO_2 氧传感器应用时的工作环境恶劣，对于 ZrO_2 元件而言一般应具有离子导电性 > 99%、弯曲度 < 1%、抗热振性 800 ~ 20℃ > 10 次、750℃气体渗透性 < 10^{-3} O_2 mL/min 等技术要求。ZrO_2 氧传感器在几种应用中的主要参数如表 3.6-3 所示。

表 3.6-3　ZrO_2 氧传感器在几种应用中的主要参数

测量对象	常用参比物	参比物氧含量	主要测量范围	对应电势范围/mV	常用电池温度/℃
烟气	空气	20.6%	1% ~ 20.6%	0 ~ 70	650 ~ 1 200
钢液	Mo/MoO_2	4.87×10^{-8}	$50 \sim 1\,000\times10^{-6}$	141 ~ 383	1 400 ~ 1 700
	Cr/Cr_2O_3	7.76×10^{-23}	$(1 \sim 100)\times10^{-6}$	−268 ~ 117	1 400 ~ 1 700
汽车尾气	空气	20.6%	$10^{-14} \sim 10^{-6}$	100 ~ 700	350 ~ 900
惰性气体	空气	20.6%	$(1 \sim 1\,000)\times10^{-6}$	270 ~ 110	750 ~ 800

不同的应用场合，对 ZrO_2 氧传感器的具体要求也不同。在烟气测氧时，由于烟气中存在高温、多尘、多硫、多水汽等恶劣环境，一般 ZrO_2 氧传感器以无空气泵的长探头直插式的应用较广；在炼钢测氧时，由于钢液中的氧浓度仅 $(20\sim1\,000)\times10^{-6}$，气体氧分压更低，因此一般传感器以 Mo/MoO_2 和 Cr/Cr_2O_3 为参比的浓差型管式探头为主；在汽车尾气控制时，由于尾气温度变化可达 100℃/s，振动剧烈，要求传感器具有高抗热振性、350℃导通、响应迅速等特点。

图 3.6-8 所示是基于上述原理的多种氧传感器传感元件的设计形式，它们可以满足不同使用条件下的要求。

目前烟道气氧传感器、汽车尾气传感器等 ZrO_2 氧传感器已经被广泛使用，成为固体电解质真正商业化的典范。国内外主要的氧传感器生产厂家包括美国 West House 公司、英国 Cussons 公司、法国 Mechanlyse 公司、日本川崎电机、山里、大阪酸素、东し等，中国的主要生产单位包括中国科学院上海硅酸盐研究所（可贵公司）、南京分析仪器厂、南京化工研究院、沈阳陶瓷厂、洛阳耐火材料研究院等。

1.5.2　固体氧化物燃料电池

燃料电池是一种直接将燃料和氧化剂中的化学能转化为电能的发电技术，由于排放污染极低，是商业上最有希望被采用的一种区域性供电、热电联用的发电技术。固体氧化物燃料电池（SOFC）是以 ZrO_2 等导电陶瓷为隔膜、采用全固态设计的一种燃料电池，燃料不需要进行重整且选择范围大，不仅可以纯氢为燃料，还可以用资源丰富且经济的天然气、液化石油气作为燃料。电池反应无需催化剂，且效率高，比功率大。SOFC 在欧美、日本等发达国家都是能源领域重点支持的对象。我国政府也对此给予了高度的重视，成为近期资助的重点方向之一。

以氢气为燃料的 SOFC 电池形式为：O_2 | 氧离子导体（YSZ）| H_2，$H_2O_{(g)}$，相应的电极反应和电池反应如下所示。

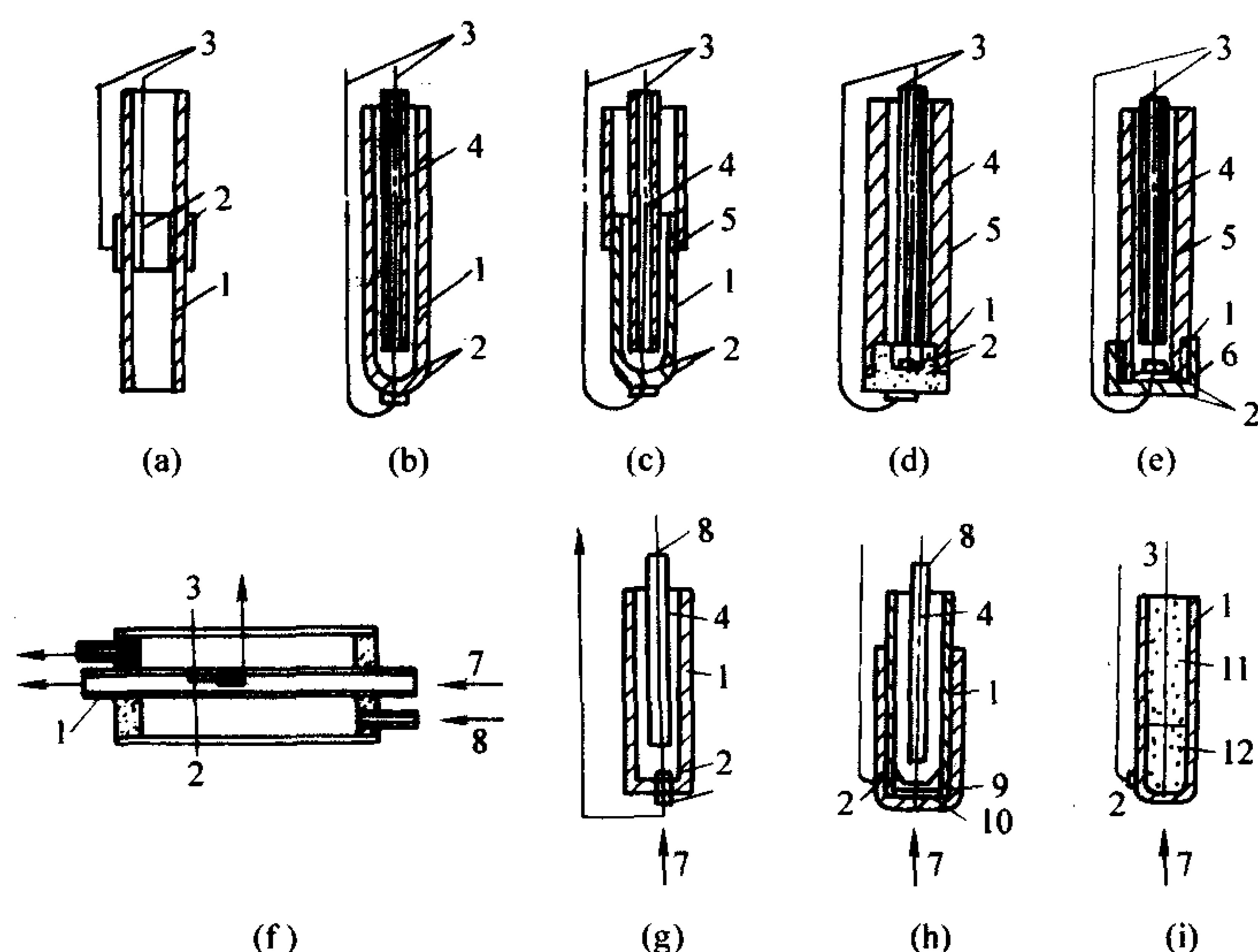
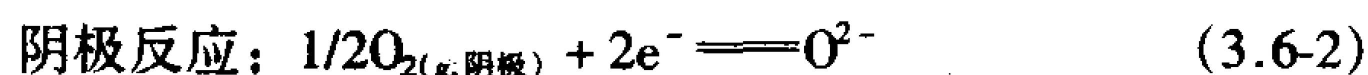
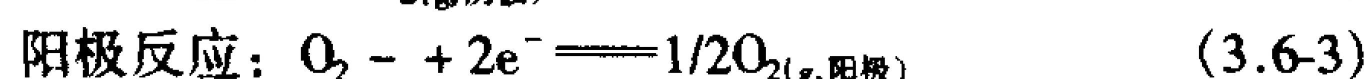
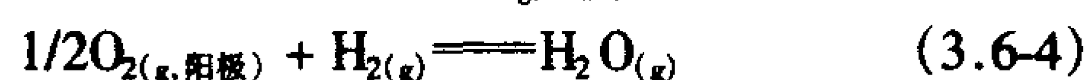


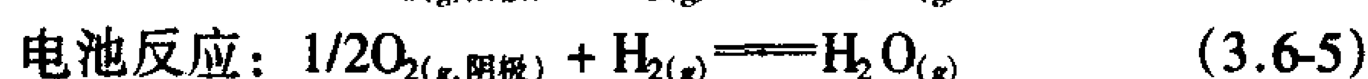
图 3.6-8 ZrO_2 氧传感器传感元件的各种设计

(a) 流通管型；(b) 试管型；(c) 带接管的试管型；(d) 坩埚型；(e) 片状或圆柱状；(f) 横流动管型；(g) 内外涂铂的试管型；(h) 管内底部放置铂网、管外涂铂型；(i) 金属/金属氧化物参比电极型
1—固体电解质；2—电极；3—电极引线；4—导气管；5—套管（刚玉或石英）；6—压紧螺母；7—测量气体；8—空气；9—铂网；10—多孔氧化锆基材料；11—氧化铝粉；12—金属和金属氧化物参比电极


阴极反应：$1/2O_{2(g,阴极)} + 2e^- = O^{2-}$ (3.6-2)


阳极反应：$O_2^- + 2e^- = 1/2O_{2(g,阳极)}$ (3.6-3)


$1/2O_{2(g,阳极)} + H_{2(g)} = H_2O_{(g)}$ (3.6-4)


电池反应：$1/2O_{2(g,阴极)} + H_{2(g)} = H_2O_{(g)}$ (3.6-5)

当 $p_{O_2} = 21\ 278.25$ Pa（0.21 atm），$p_{H_2}/p_{H_2O(g)} = 9$ 时，电池的电动势为 1.075 V。采用不同的燃料，电池的电动势也不同。

SOFC 电池组的堆积方式，即电堆结构，主要有四种设计方式，即管型、串节型、整体型及平板型和半板型等。在国外有采用不同设计的大功率 SOFC 堆运行，在我国，中国科学院上海硅酸盐研究所近期研制的千瓦级平板式 SOFC，成为国内第一台成功运行的高温固体氧化物燃料电池。图 3.6-9 是四种不同设计的电池堆结构示意图。其中，管型 SOFC 最为成熟，但工艺复杂、价格昂贵，平板型堆不仅结

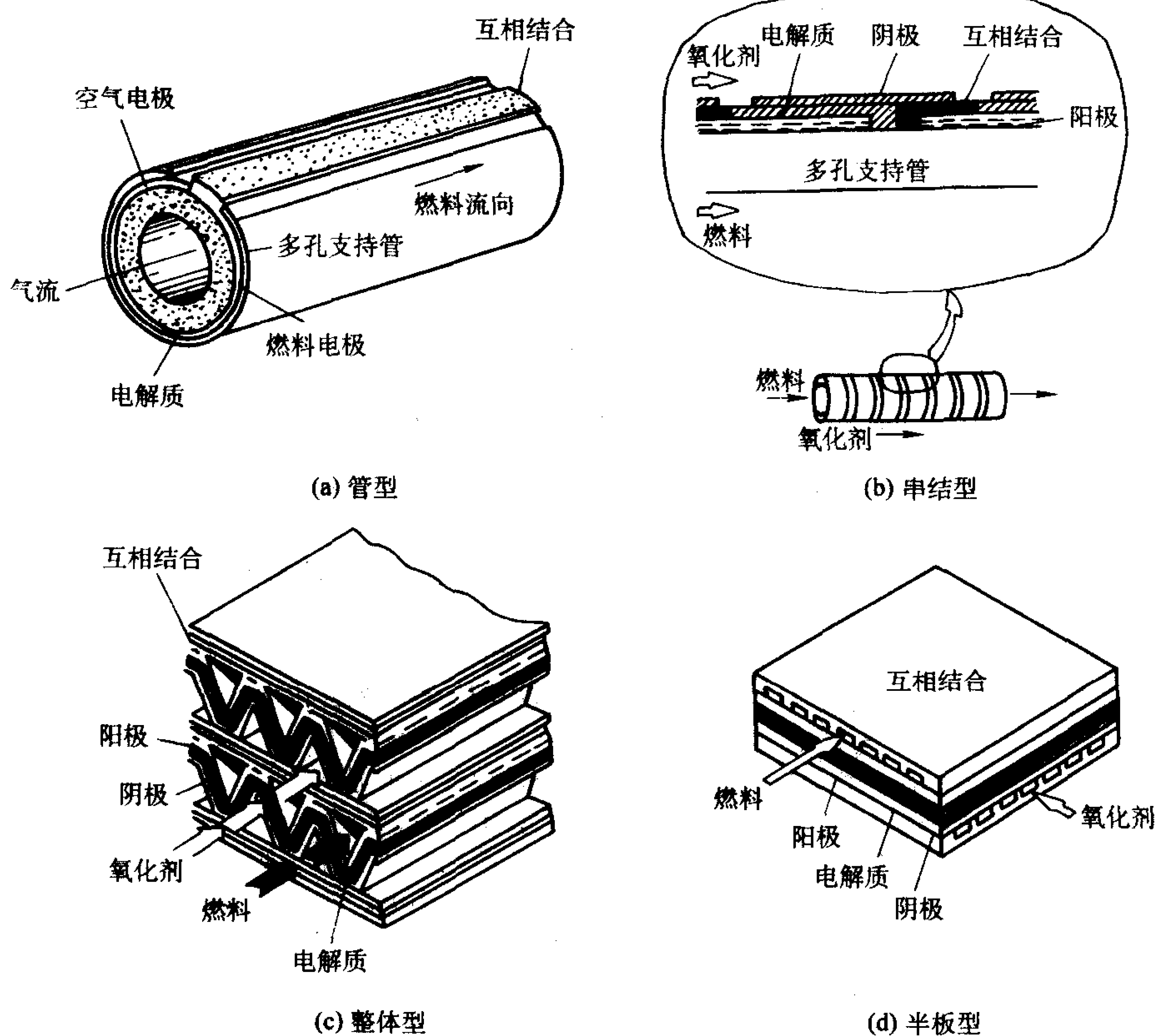


图 3.6-9 各种 SOFC 设计

构和制备工艺都比较简单，且电性能和电池可靠性较好，适合规模化生产，目前最为引人注目。

由于受 ZrO_2 氧离子电导率的限制，以陶瓷管或平板 ZrO_2 陶瓷为基础设计的 SOFC 电池堆需要在近 1 000℃的高温下运行，相应地对电池堆的其他部件提出了较为苛刻的要求，且增加了 SOFC 的制备难度，在商品化进程中面临着成本和价格的挑战。将 YSZ 陶瓷薄膜化并以阳极或阴极作为支撑体是近年来 SOFC 研究的新动向，在国际上深受关注。作为 SOFC 使用的这种 YSZ 膜应该具有很高的致密度，并和电极支撑体有良好的热匹配。除此之外，以氧化锆为基的复合材料也有在 SOFC 中应用的可能，这些复合材料包括无机化合物晶须复合材料、含有四方氧化锆的复合 YSZ 材料，往往在力学性能方面表现出明显的优越性。

SOFC 的开发研究在发达国家已得到广泛的关注并取得了令人瞩目的成就。其中以美国西屋公司的管形电池组最为著名。该公司的管形 SOFC 设计虽然工作温度为 1 000℃，但是巧妙地避开了高温密封的难题，发电尾气中的燃料在上部燃烧，产生高温排热。再用此尾气推动气轮机或蒸汽机发电，实现了高效率和长寿命，并达到了 250 kW 级目前世界上最大的 SOFC 发电堆。西屋公司目前正在加紧开发的是 250 kW 级加压复合发电系统（图 3.6-10），预计在 2006 年实现商业化。该系统的净发电效率将大于 45%（交流电力/低热值）。适用于医院、银行、大学、计算机中心、远程通讯和军事设施等。

为了鼓励有利于环境保护的 SOFC 的开发，推动其商业化，美国在 1999 年秋成立了固态能源转化联合会（SECA）。SECA 的目标是小型分散式或便携式电源的商业化，暂定开发发电规模为 3 ~ 10 kW 级的电池堆，设定的 2010 年系统成本目标为$ 400/kW。

加拿大的环球热电公司开发研究阳极支撑的中温平板型 SOFC，该公司的目标是 3 ~ 5 kW 级的野外和家庭用热电联产电源，以及汽车辅助电源（APU）。德国的 Forschungszentrum Juelich 也开发阳极支持型平板 SOFC，重点是 10 ~ 20 kW 级电池堆。英国的 Rolls – Royce 燃料电池系统公司开发的支撑型平板条状 SOFC 设计，近期目标是 105 kW 级电池堆。英国 ALSTOM 公司主要开发 5 ~ 20 kW 级低成本、能在 800℃以下运行的平板型 SOFC 电池堆。瑞士的 Sulzer Hexis Ltd. 公司开发的圆筒状平板型电池堆（图 3.6-11）设计也避免了高温密封，发电后的尾气在电池堆周围燃烧，以 35% ~ 50%的发电效率进行热电联产。荷兰的能源研究基金会 ECN 致力于发展平板型 SOFC。ECN 的阳极支撑电池开发被纳入 40 kW 级以上的 SOFC 复合热电系统（CHP）的商业化计划。丹麦的 TOPSOE 公司与 Riso 国家实验室合作开发阳极支撑型平板 SOFC，目标在 2003 年考证 5 kW 级电池堆，并在将来与 Wartsila 公司合作开发 200 kW 级以上的发电系统。

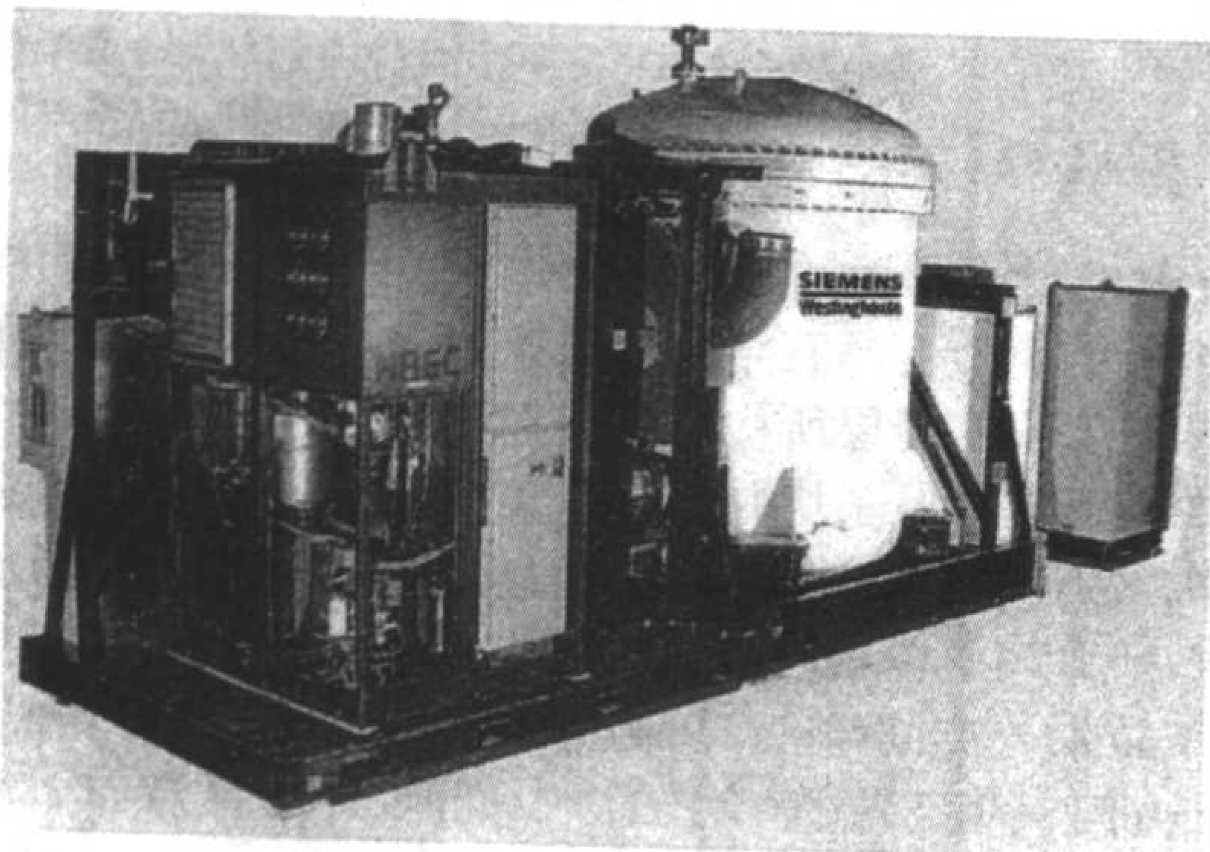


图 3.6-10 西屋公司 250 kW 级加压复合发电系统

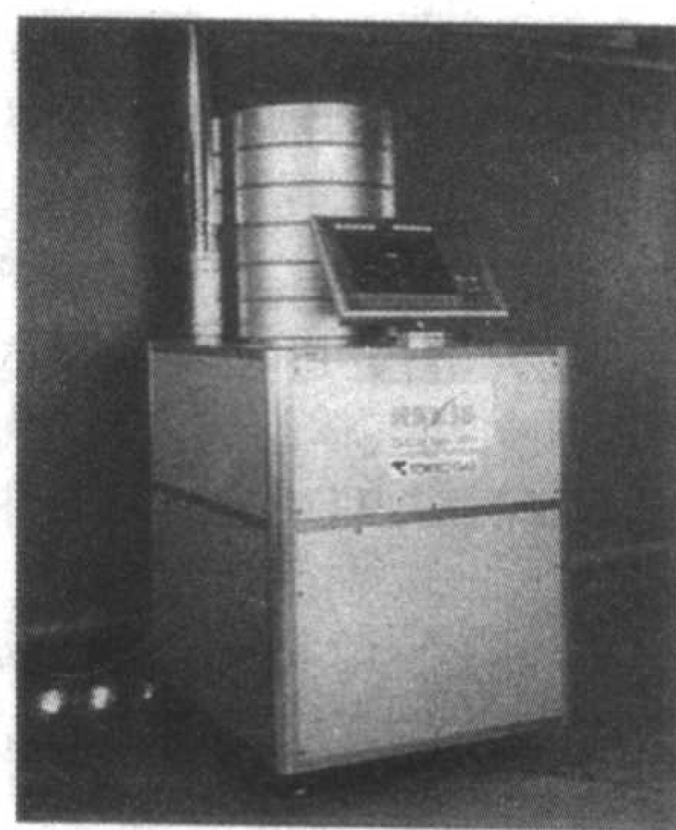


图 3.6-11 Sulzer Hexis Ltd.3 kW 级热电联产系统

澳大利亚的陶瓷燃料电池公司致力于开发圆形平板状 SOFC 发电堆。工作温度为 850℃，压力为常压，在 80% ~ 85%的燃料利用率下提供数十千瓦的发电堆。近期目标是在 2005 年对 40 kW 级发电堆进行实地测试，而在 2006 年试制大于 120 kW 的发电堆。

日本在研究开发 SOFC 的初期就重视面向实用化，除开发圆筒型（三菱重工业，东京陶业机器）外，对电流密度大、加工费用低的平板型电池也进行了深入研究（东京煤气，三菱重工业，三菱材料会社），其中三菱重工业公司的圆筒型 SOFC 通过以等离子喷涂电解质膜和连接体膜的办法来代替 CVD、EVD，从而降低成本；东陶机器的圆筒型通过以湿式成形、泥浆涂膜加烧结成膜等方法来降低成本。

三菱重工业公司的圆筒型 SOFC 目前工作温度 900℃，正常输出 15 kW。该 SOFC 设计的未来目标是 100 kW 级发电堆。除此之外，该公司开发的一体烧结型 SOFC 结构（MOLB）2001 年达到 15 kW 级。

东京陶业机器会社自 2001 年开始受新能源开发研究机构（NEDO）的委托，研究开发热自立型 10 kW 级电池堆。其圆筒状电池由湿式挤出法成形的空气极和用泥浆涂膜法制造的电解质、连接体以及燃料极构成。

另外，东京煤气公司近来推出阳极支撑中温型设计，在 750℃下运行了有 10 个单电池（5 cm × 5 cm × 5 cm）的堆，达到 50%的高发电效率。三菱材料会社最近推出的以镧锶镓镁（$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$）为电解质的自立型 SOFC 设计在中温（600 ~ 800℃）下取得了很高的发电效率（44%），并达到1 kW级的功率。东邦煤气会社重点研究 Sc 稳定化的氧化锆材料（SSZ）作电解质膜，在 800℃下得到了 0.58 W/cm² 的功率密度。

我国研究 SOFC 的历史远短于发达国家，许多研究所和高校在 SOFC 的基础理论和各种材料的合成、性能评价以及单电池发电试验方面做了大量的工作。其中中科院上海硅酸研究所、大连化物所、过程工程研究所、中国科技大学等单位的工作比较突出。

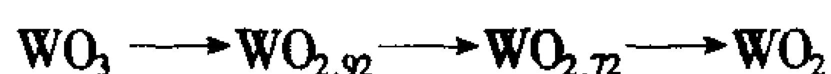
中国科学院上海硅酸研究所的燃料电池课题组从 20 世纪 90 年代开始从事固体氧化物燃料电池的研究。在“九·五”期间承担了国家科技部和中国科学院联合下达的固体氧化物燃料电池“九·五”攻关任务。在 1999 年 3 月，成功组装和运行了一个电解质膜面积为 40 mm × 40 mm 的含十个单体的 SOFC 电池堆，开路电压 10.7 V，功率密度近 110 mW/cm²。在 2001 年 3 月组装和运行了由 80 个面积为 100 mm × 100 mm 的单体组成的电池堆，开路电压达 85.3 V，最大输出功率 810 W。这是迄今为止国内运行的最大功率的电池堆。

1.5.3 在化学动力学研究中的应用

以 ZrO_2 为基的固体电解质形成的电化学电池在化学动力学的研究中也获得了广泛的应用。如对于高温冶金反应，

最普遍的金属氧化物还原反应，用 ZrO_2 基固体电解质电池可以研究其还原反应机理。如用以下形式的电池：Ni，NiO |ZrO_2(CaO)|O_2。

用于研究 WO_3、Cu_2O 等用 H_2 还原的机理的电池装置的示意图如图 3.6-12 所示，测定用氢气或氢气－氩气混合气体还原金属氧化物时颗粒间气体组成及氧化物的还原度，在两相平衡时氧分压不变。对 WO_3 的研究结果表明其逐级还原的过程为：



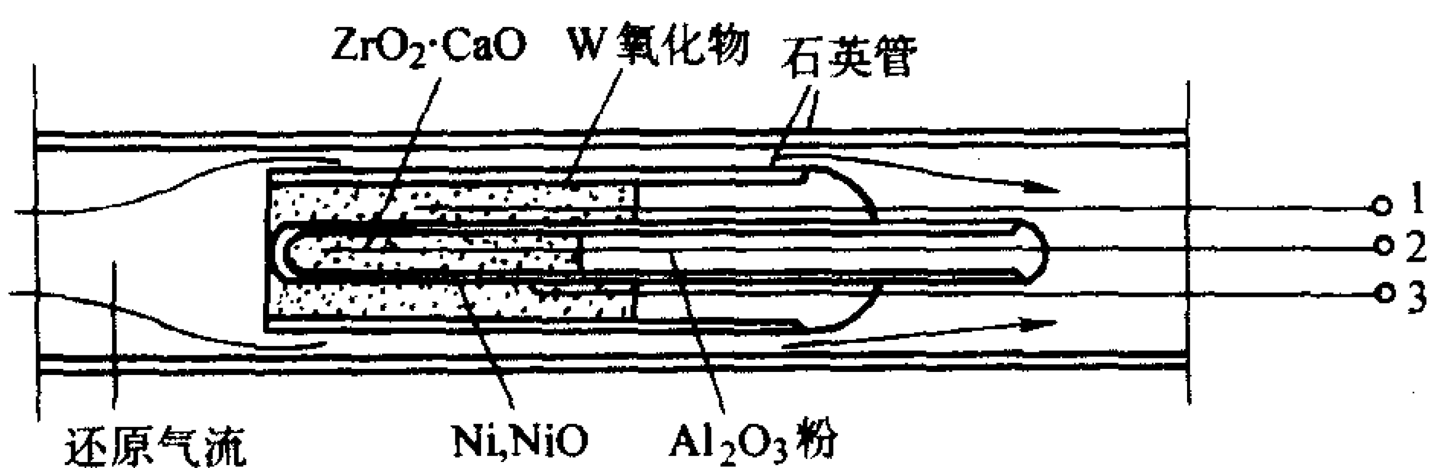


图 3.6-12 用 ZrO_2 电解质电池研究金属氧化物用 H_2 还原机理的装置示意图（1，2，3 为测定点）

以 ZrO_2 为基的固体电解质形成的电化学电池还是研究固态金属在含氧气氛中氧化问题的有效手段。图 3.6-13 是以 ZrO_2（CaO）为电解质研究铁在常压下 CO-CO_2 气氛中的氧化过程的实验装置示意图。因为铁处在 CO-CO_2 气氛的包围中，则在铁的两个相界面上的氧分压相同，即 $p_{O_2((CO\text{-}CO_2)\text{-}Fe)} = p_{O_2(Fe\text{-}ZrO_2)}$。用纯氧为参比电极，则图 3.6-13 所示的电化学电池的电动势为：

$$E = (RT/4F)\ln[p_{O_2(参比)}/p_{O_2(Fe-ZrO_2)}] \qquad (3.6\text{-}6)$$

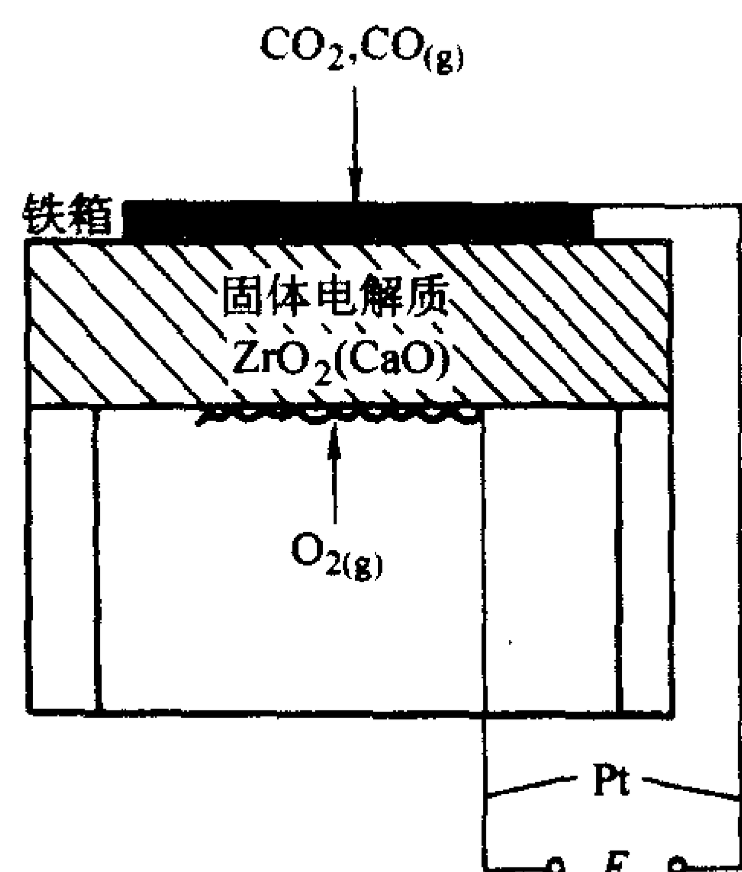


图 3.6-13 研究铁氧化的装置示意图

如果 p_{O_2} 被瞬间提高到某一值，则 $p_{O_2(Fe-ZrO_2)}$ 相应提高，而电动势则随时间的变化而降低。由此可从电动势－时间曲线得出决定速度步骤的动力学参数。图 3.6-14 就是在 960℃时的电动势－时间变化关系。在时间 t_0 时，与铁平衡的气相中的氧分压突然升高到与一定组成的浮氏体平衡相应的某一压力 p'_{O_2}，电池电动势随之很快从 E_0 变化到 $E_{Fe,Fe_{1-x}O}$，且较长时间内保持这一数值。在时间 t_A（2～3 min）内，固体铁中溶解的氧达到饱和；在时间段 t_B（约 40 min），铁完全氧化，在时间段 t_C（约 12 min）内，浮氏体与气相达到平衡。

在多相反应体系中及各种冶金及高温材料的研究中，凡有氧直接或间接参与的反应过程都可用氧离子固体电解质电池进行检测和进行动力学过程的研究。如果需要连续检测所有相关相的反应过程，可通过使用几个电池进行。例如，用 CO_2 进行 Fe 液的连续脱碳，就可在液面上的不同部位及铁液中分别安装氧电池，即可观察液面上不同部位和溶体中氧的化学位的变化。实验证明了在反应界面附近有 CO_2 浓度梯度存在。

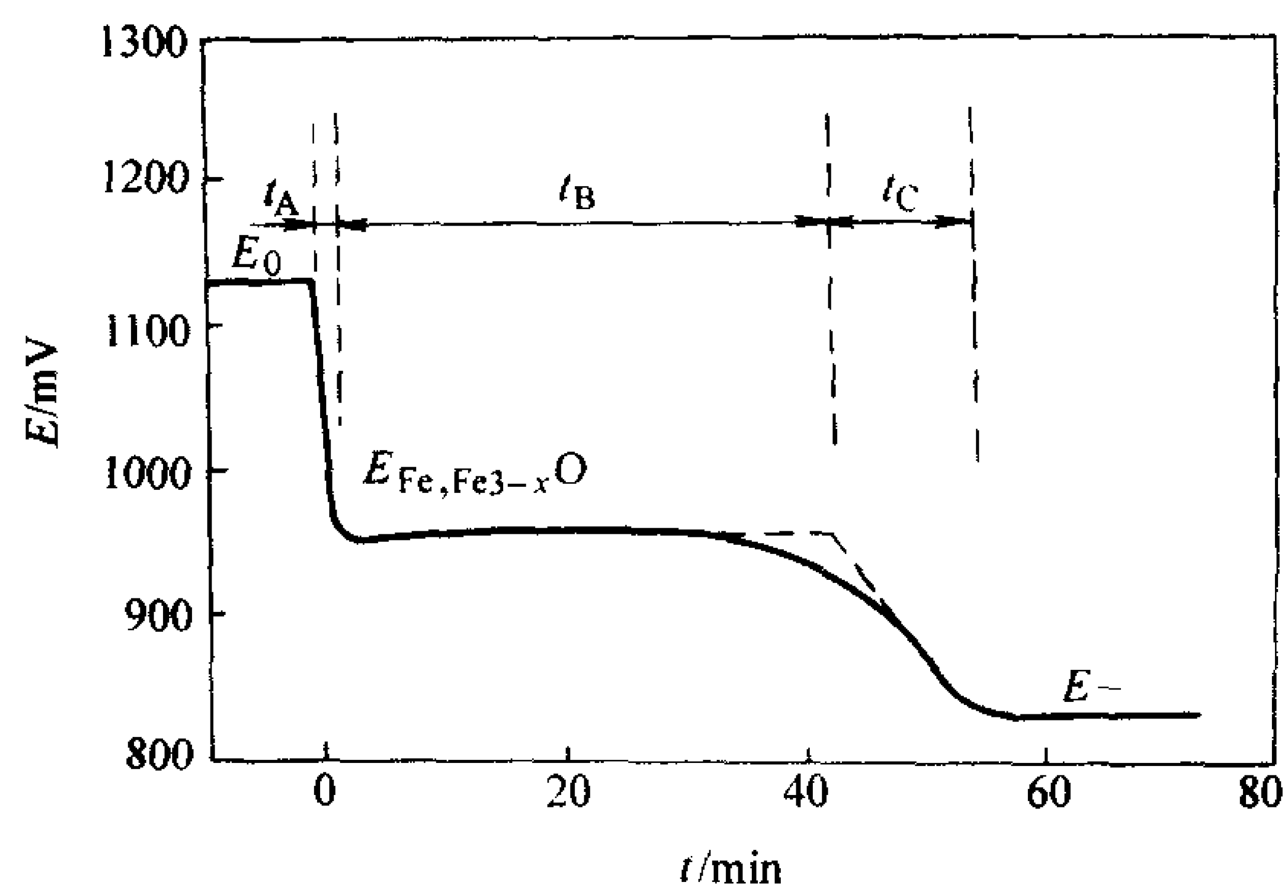


图 3.6-14 960℃时铁氧化的电池电动势随时间的变化（铁层厚度为 0.005 mm）

目前，发达国家及我国的部分厂家已经将氧传感器的应用列为常规工序，在 350～1 650℃宽广的温度范围内，对不同冶金反应的不同金属熔体、熔渣、渣/金属界面和气相的不同部位，不同时间实现在线间断或连续的快速，精确监测氧含量及其变化，并通过计算机的联机实现对生产过程的自动控制。到目前为止，已被应用的冶金过程包括炼钢、炼铁、铜精炼以及铜合金、镍-镉合金、镍、钴、银、铅、锡等的火法冶金。表 3.6-4 列出了几种商业化的定氧探头。

表 3.6-4 几种商业化定氧探头的使用范围

型号	国家	使用范围	[O] 范围
Celox/2R	美国	小电炉(转炉)，<75 钢包	>0.002 5%
Celox/3R	美国	大电炉(转炉)，钢包	>0.002 5%
Celox/2AL	美国	小炉子(钢包)，低氧含量	0.000 1%～0.1%
Celox/3AL	美国	大炉子(钢包)，低氧含量	0.000 1%～0.1%
Celox/H	比利时	小炉子(钢包)，低氧含量	0.000 1%～0.1%
HY－OP	日本	炉内和钢包	>0.002 5%
HY－OP(LO)	日本	低氧含量	0.000 1%～0.1%
WOS Ⅱ	中国	钢包	>0.002 5%

2 β-Al_2O_3 导电陶瓷

早在 1916 年人们就发现了 β-Al_2O_3，起初认为它是一种 Al_2O_3 的变体，β-Al_2O_3 也由此而得名。直到 1931 年对其结构进行分析时才发现它是一种钠的铝酸盐。1943 年首次报道了与 β-氧化铝结构类似的 β″-Al_2O_3。习惯上，人们用 β-Al_2O_3 表示由铝酸钠形成的一系列层状化合物，除了通常涉及的 Na-β-Al_2O_3 和 Na-β″-Al_2O_3 外，还包括 β′-Al_2O_3、β‴-Al_2O_3 以及 β⁗-Al_2O_3 等多种变体。它们的理想化学通式可以表示为 $Na_2O\cdot nAl_2O_3$，对于 β-Al_2O_3 和 β″-Al_2O_3，n 分别为 11 和 5.33，而 β‴-Al_2O_3 和 β⁗-Al_2O_3 在 Na-Al-O 的三元系统中并不存在。

2.1 β-Al_2O_3 的结构特征

β-Al_2O_3 具有典型的层状结构，它们的晶胞是由 16 个氧原子组成的类似尖晶石结构的基块与含有可迁移的钠离子的低原子密度的中间层所构成的。在基块中，Al^{3+} 占据四面体和八面体空隙，但基块并不具有尖晶石的化学配比。图 3.6-15 所示为 Na-β-Al_2O_3 和 Na-β″-Al_2O_3 的晶胞结构，分别对应于理想分子式 $Na_2O\cdot 11Al_2O_3$ 和 $Na_2O\cdot 5.33Al_2O_3$。Na-β-Al_2O_3 为六方晶系，空间群 P63/mmc，晶胞中包含两个尖晶石基块，c 方向具有二次螺旋轴，中间层为对称镜面。Na-β″-Al_2O_3 为三方晶系，空间群 R3m，晶胞中包含三个尖晶石基块，c 方向具有三次螺旋轴，无镜面对称。

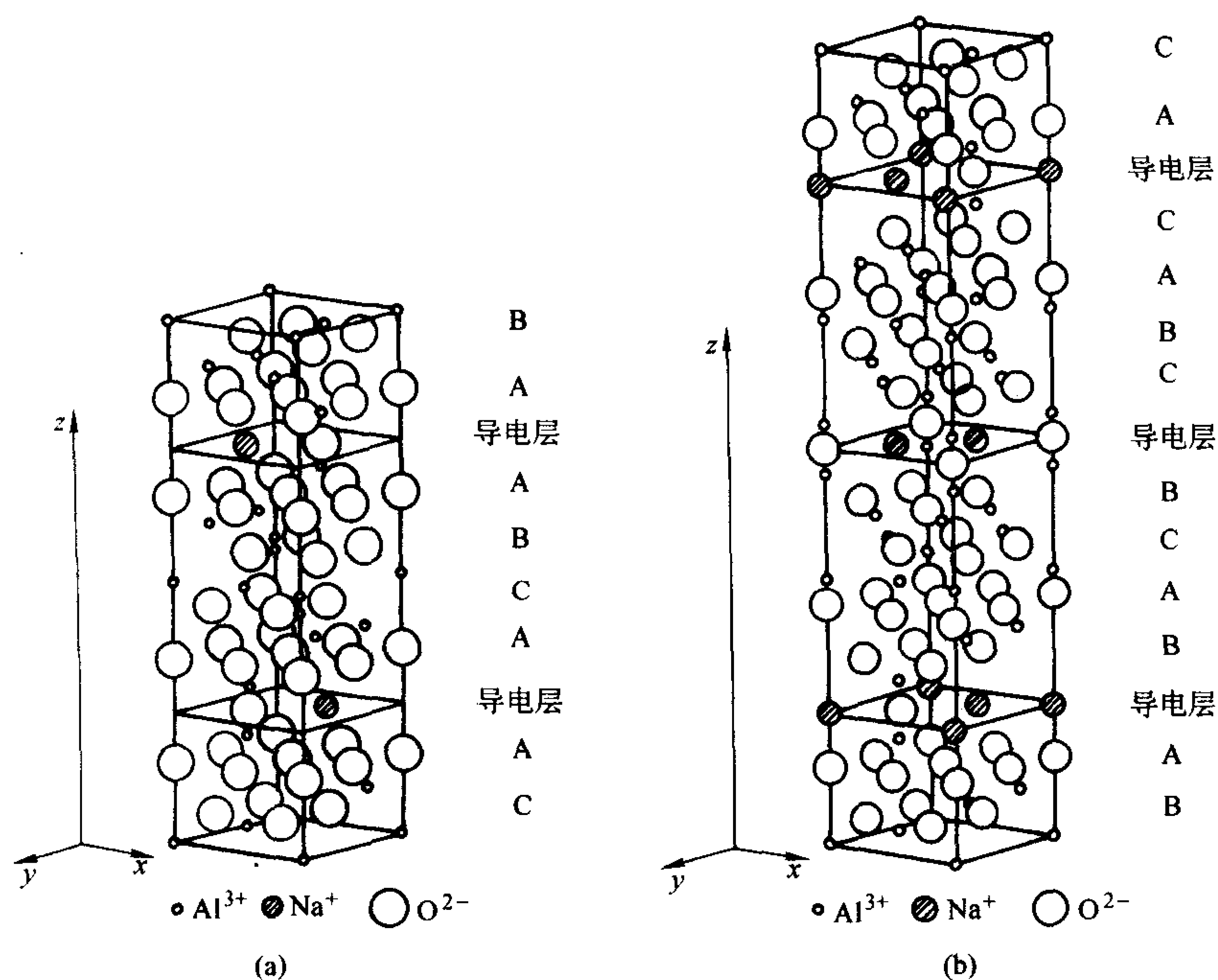


图 3.6-15　Na-β-Al_2O_3（a）和 Na-β″-Al_2O_3（b）的晶胞结构

与图 3.6-15 所对应的理想分子式的结构是不稳定的。实际上，在未掺杂的 Na-β-Al_2O_3 中，钠过量 25%～55%，这些过剩的钠占据在中间层内，并通过 mO 位置上的间隙氧实现电荷平衡。通常需要加入单价或二价的阳离子才能使 Na-β-Al_2O_3 和 Na-β″-Al_2O_3 结构稳定。Li^+ 和 Mg^{2+} 是最常用的稳定剂，这些作为稳定剂的离子占据在尖晶石基块中 Al^{3+} 的位置上。若用 Mg^{2+} 取代 Al^{3+} 作为稳定剂，当 $Al_{11-y}Mg_y$ 中 $0 \leq y \leq 0.6$ 时，得到 Na-β-Al_2O_3，其中的钠过量达 66%；当 $0.64 \leq y \leq 0.74$ 时形成 Na-β″-Al_2O_3，传导层中所含的 Na^+ 量比理想分子式要低。除 Li^+ 和 Mg^{2+} 外，仍有大量其他二价元素可对 beta-Al_2O_3 的结构进行稳定，通常当这种离子的半径小于 0.097 nm 时，如 Ni^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}、Cd^{2+} 等，可稳定 β″相，而当半径大于 0.097 nm 时，如 Pb^{2+}，则得到 β 相。

2.2　β-Al_2O_3 的离子传导特性

稳定的 β-Al_2O_3 中含有很高浓度的缺陷，即 Na-β-Al_2O_3 中存在大量过剩的钠离子，而 Na-β″-Al_2O_3 中则存在大量的空位，这些缺陷在中间层内形成网络，为 Na^+ 在 β-Al_2O_3 中实现迁移提供了通道。图 3.6-16 显示了在 Na-β-Al_2O_3 和 Na-β″-Al_2O_3 的中间层中的原子位置及空位分布情况及其构成的 Na^+ 扩散通道。350℃时，Na-β-Al_2O_3 的离子电导率接近于液体电解质，而且 Na^+ 的迁移数接近 1。与 Na-β-Al_2O_3 相比，Na-β″-Al_2O_3 具有更高的电导率。表 3.6-5 列出了几种样品在 300℃时的离子电导率和电导率活化能数据。由于 β-Al_2O_3 具有各向异性的结构特征，多晶样品中晶界对离子的传导有明显的阻碍作用，其电导率要比相应的单晶样品低得多。

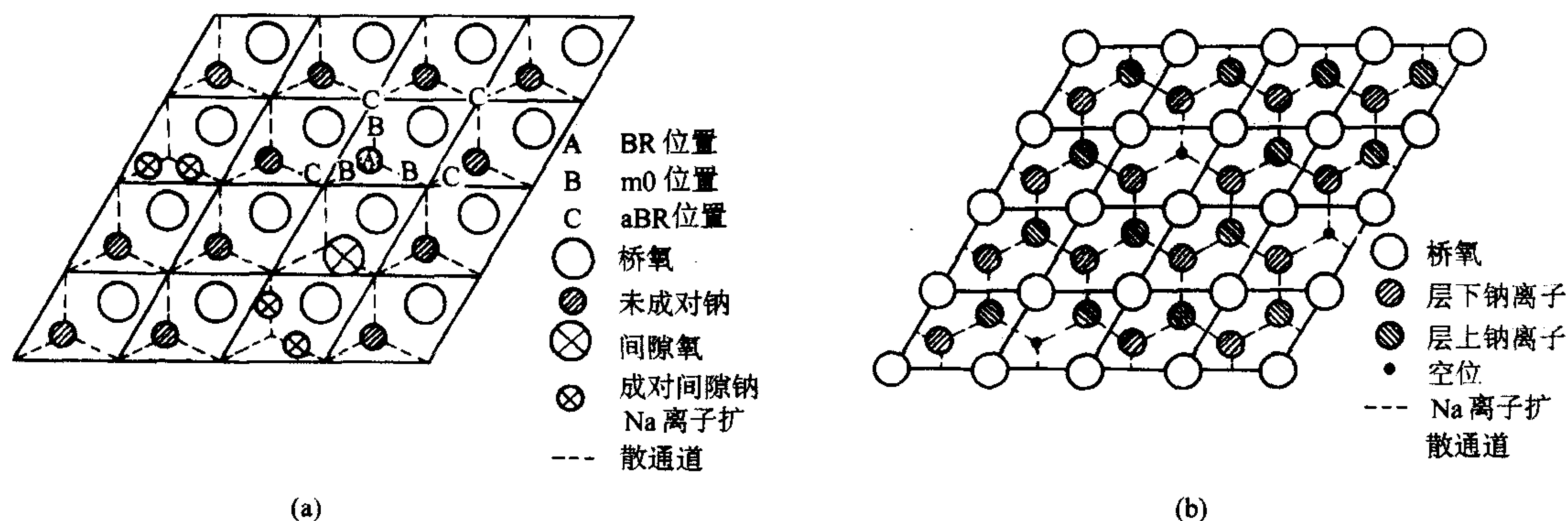


图 3.6-16　Na-β-Al_2O_3（a）和 Na-β″-Al_2O_3（b）中间层的离子分布及其可占据的位置

表 3.6-5　β-Al_2O_3 的离子电导率 σ 和电导率活化能 E_a

样品	$\sigma_{300℃}$/S·cm^{-1}	E_a/eV
单晶 Na-β-Al_2O_3	0.213	0.13
多晶 Na-β-Al_2O_3	0.08	0.25
单晶 Na-β″-Al_2O_3	1.0	0.33（0～150℃） 0.10（>150℃）
多晶 Na-β″-Al_2O_3	0.2～0.4	0.16～0.22

在 Na-β-Al_2O_3 和 Na-β″-Al_2O_3 的电导率-温度关系曲线（图 3.6-17）上，β-Al_2O_3 较好地符合 Arrehnius 定律：$\sigma T = \sigma_0 \exp[-E_a/RT]$。而在 Na-β″-$Al_2O_3$ 相应的曲线上则可观察到在 200℃附近出现明显的转折，被认为是传导面内的超晶格发生有序/无序转化所引起的。

化学组成、显微结构以及杂质等对 β-Al_2O_3 的电性能均有显著的影响。化学组成的影响包括稳定剂的种类及掺入量、钠的含量等，相比之下，以锂或镁稳定的 Na-β″-Al_2O_3

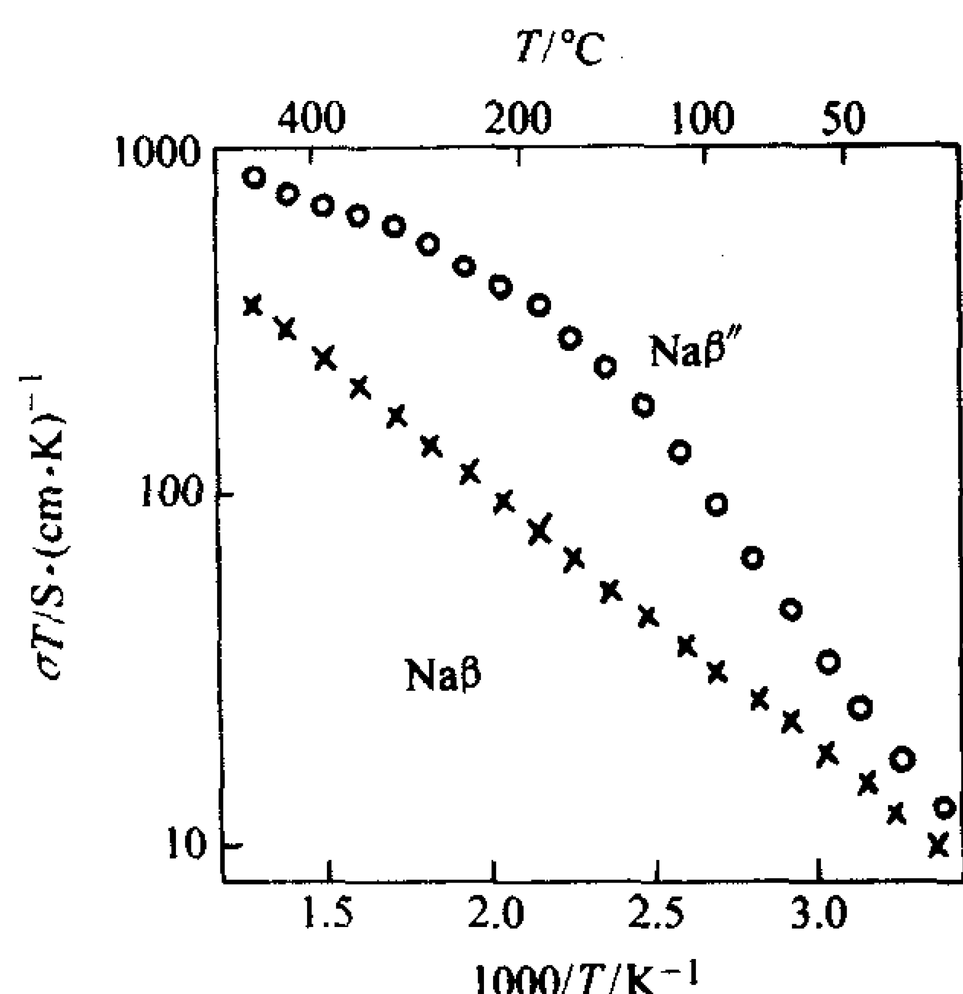


图 3.6-17　Na-β-Al_2O_3 和 Na-β″-Al_2O_3 的电导率-温度关系曲线

的电导率要比 Na-β-Al_2O_3 高得多，相应的理想化学组成分别是 $Na_{1.67}Al_{10.33}Li_{0.33}O_{17}$ 和 $Na_{1.67}Al_{10.67}Mg_{0.67}O_{17}$。

2.3　β-Al_2O_3 的复相陶瓷

力学性能对 β-Al_2O_3 的实际应用也是至关重要的。由于复相陶瓷对强度和断裂韧性有效地改进，它们也自然被引入到 β-Al_2O_3 陶瓷的研究中。至今为止所采用的补强剂基本局限于颗粒 Ta_2O_5 和 ZrO_2 两种。由于 Ta_2O_5 和 Na_2O 之间很容易发生如下反应：



$$Ta_2O_5 + Na_2O \longrightarrow NaTaO_3 \quad (3.6\text{-}7)$$

且所形成的晶相 $NaTaO_3$ 分布在 β-Al_2O_3 陶瓷的晶界上，虽然在一定的程度上促进了陶瓷的致密化，并可缓解 β-Al_2O_3 可能发生的双重显微结构，但严格说来，Ta_2O_5 仅是 β-Al_2O_3 陶瓷的烧成助剂，难以达到增强和提高韧性的目的。

以 ZrO_2 为增强剂的 ZrO_2-β-Al_2O_3 复合陶瓷颇受人们的关注，已取得了一系列的研究成果。研究发现，ZrO_2 与 β-Al_2O_3 之间在 1 250℃时就很容易发生反应生并生成 Na_2ZrO_3 晶相，进一步的研究还发现在足量的 α-Al_2O_3 存在时，在同样的温度下可以发生如下的反应：



$$xAl_2O_3 + Na_2ZrO_3 \longrightarrow Na_2O \cdot xAl_2O_3 + ZrO_2 \quad (3.6\text{-}8)$$

可使 ZrO_2 完全还原，并以 m-ZrO_2 或 t-ZrO_2 等结构存在。说明，ZrO_2 与 β-Al_2O_3 的复合陶瓷体系具有理想的化学相容性。不同研究机构的结果都说明 ZrO_2 以独立相存在于陶瓷中，起到了改善 β-Al_2O_3 显微结构的作用，与此同时陶瓷的强度和断裂韧性均有一定程度的提高，并认为其中的 t-ZrO_2 ⟶m-ZrO_2 的相变起了关键的作用。典型的用无压烧结法得到的 Mg 稳定 ZrO_2-β-Al_2O_3 复合陶瓷的断裂韧度达 4.2～4.5 MPa·$m^{1/2}$，用热压烧结得到的复合陶瓷比 Li 稳定的 β-Al_2O_3 单相陶瓷提高近 124%，而无压烧结的仅提高约 27%。

2.4　β-Al_2O_3 的离子交换特性

离子交换特性是 β-Al_2O_3 的最重要特性之一，即 β-Al_2O_3 中的钠离子与其他外部离子实现等电荷置换，这些交换离子可以是单价的，还可以是二价甚至三价的阳离子。β-Al_2O_3 中的离子交换可以用下列反应式表示：



$$A^{m+}\text{-}\beta\text{-}Al_2O_3 + B^{n+} \rightleftharpoons B^{n+}\text{-}\beta\text{-}Al_2O_3 + A^{m+} \quad (3.6\text{-}9)$$

离子的交换不仅可以发生在单晶体中，而且可以在 β-Al_2O_3 的陶瓷中进行，因此可以获得有实用价值的高价离子导电陶瓷。这方面，国内外都进行了很多研究工作。用来实现交换的介质可以是熔体（包括融盐和熔融金属）、气体乃至固体。β-Al_2O_3 的离子交换使得人们首次获得了一系列高价离子的快离子导体，对固态离子学的发展具有重要的贡献。

在 Na-β-Al_2O_3 中，很多单价阳离子交换都容易实现，且与 Na^+ 的交换反应是完全可逆的，交换所得到的 β-Al_2O_3 在高达 700℃的氯气气氛中不发生任何化学反应，表明这些通过离子交换所得到的 β-Al_2O_3 也是十分稳定的。电化学法也是常被采用的离子交换法，往往可以提高交换效率，用这种方法曾制备出了 Ag^+、Cu^+、In^+、Ga^+ 以及 Tl^+ 等的 β-Al_2O_3。

与一价离子不同，大部分二价离子与 β-Al_2O_3 的交换比较困难，已经实现完全交换的仅有 Zn^{2+} 和 Eu^{2+}，Cu^{2+}、Hg^{2+}、Ni^{2+} 等几乎不能进行交换反应。但与 β-Al_2O_3 相比，Na-β″-Al_2O_3 中的离子交换要容易得多。例如，在 350℃的熔融 $AgNO_3$ 中，几分钟内 Ag^+ 即可完全交换 Na^+ 离子，K^+、NH_4^+、H_3O^+ 等离子与 Na^+ 的交换也很容易进行。大量的二价离子可以与 Na^+ 实现完全交换，更为引人瞩目的是，很多三价阳离子可与 Na-β″-Al_2O_3 中的钠离子实现完全交换，且这些高价阳离子的 β″-Al_2O_3 陶瓷或单晶在一定温度时具有较高的离子电导率，这是目前为止所发现的为数不多的高价阳离子导体。如此众多的阳离子可以实现在 β-Al_2O_3 结构中迁移，对固体离子导电材料和固态离子学的发展起到了很大的促进作用。表 3.6-6 总结了可以与 β-Al_2O_3 实现离子交换的各种离子。

表 3.6-6　可以实现与 Na-β-氧化铝交换的离子

离子价态	β-Al_2O_3	β″-Al_2O_3
一价	Li^+，Ag^+，Tl^+，K^+，NO^+，NH_4^+，Cu^+，In^+，Ga^+	K^+，Li^+，Rb^+，Ag^+，NH_4^+，H_3O^+
二价	Ca^{2+}，Zn^{2+}，Mn^{2+}，Pb^{2+}，Fe^{2+}，Cu^{2+}，Sn^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}，Cd^{2+}	Ca^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}，Sm^{2+}，Cu^{2+}，Mn^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}，Eu^{2+}，Yb^{2+}，Hg^{2+}
三价	—	La^{3+}，Ce^{3+}，Pr^{3+}，Nd^{3+}，Sm^{3+}，Gd^{3+}，Eu^{3+}，Yb^{3+}，Cr^{3+}，Ho^{3+}，Er^{3+}

2.5　β-Al_2O_3 的制备技术

β-Al_2O_3 陶瓷作为许多电化学器件如钠热机、钠硫电池或钠/氯化物电池以及气体传感器中的关键部件，各种性能都有很高的要求，理想的 β-Al_2O_3 陶瓷应该具有长寿命、高电导率、高强度以及低的界面阻抗。β-Al_2O_3 陶瓷制备中的一些关键因素可归纳为以下几点：①准确的化学组成和高的化学纯度；②均匀混合的前驱化合物；③严格控制的成形过程；④合理的烧成路线；⑤陶瓷性能的正确评价。以下就 β-Al_2O_3 陶瓷制备工艺中的各关键步骤进行概述。

2.5.1　粉体制备

泥浆喷雾干燥和固相合成是比较成熟的 β-Al_2O_3 粉体制备工艺，被很多研究机构所采用。其中最直接的就是用 α-Al_2O_3 粉与 NaOH 及 LiOH 水溶液混合成泥浆，经喷雾干燥后直接进行陶瓷的烧成。泥浆的固含量可大于 50%，因此喷雾有较高的效率。除 α-Al_2O_3 外，选用波美石、θ-Al_2O_3 的前躯体喷雾干燥也可制备出性能很好的 β-Al_2O_3 陶瓷。选用添加晶种的泥浆进行喷雾干燥，则可以制备出显微结构非常均匀的陶瓷。对 β-Al_2O_3 陶瓷制备技术产生最重要影响的是 ze-

ta 工艺，其基本点就是以 zeta-铝酸锂取代 LiOH 或其他锂盐为陶瓷的前驱体，zeta 技术可以从根本上解决了 β-Al_2O_3 陶瓷中可能存在的由于少数晶粒的异常长大所造成的双重显微结构，从而赋予所制备的陶瓷较好的综合性能。中国科学院上海硅酸盐研究所是国内主要的 β-Al_2O_3 陶瓷研制单位，采用双 zeta 工艺制备了高性能的陶瓷管等各种体材料。无论用乙醇或水为介质，以 zeta-铝酸锂为前驱体的喷雾干燥工艺均可获得性能良好的陶瓷粉体，类似的工艺路线已为许多实验室所采用。喷雾干燥粉体的球形颗粒尺寸通常在 1 ~ 50 μm 之间，具有比较高的强度。

溶胶-凝胶法是制备高活性 β-Al_2O_3 前驱粉体的有效方法之一，如以硝酸铝或氯化铝与醋酸钠为起始反应物质制成的溶胶，在 1 500℃时可获得流动性很好的 β-Al_2O_3 粉体。以钠和铝的金属有机化合物为起始原料，以乙醇和水为介质，通过溶胶-凝胶工艺制备的前驱体在 500℃时就转化为钠铝复合氧化物，1 200℃时获得 β-Al_2O_3。

2.5.2 β-Al_2O_3 的成形

在现有的各种应用如 β-电池、钠热机中，β-Al_2O_3 多采用管形陶瓷，因此，β-Al_2O_3 的成形显得十分重要。主要采用的成形方法包括等静压成形、挤压成形和电泳成形等，其中以等静压成形最为常用，也最为适用。这是因为 β-Al_2O_3 为强碱性系统，吸水性强，用等静压成形可以大大减少黏结剂用量。同时，等静压成形的坯体强度高，除流动性外，对成形粉体无特殊要求，可以实现规模化的生产。用这种方法已经成功制备出 φ37 mm × 360 mm 的大尺寸 β-Al_2O_3 素坯管。而用其他方法成形的 β-Al_2O_3 管通过等静压处理后也可以有效地提高素坯管的强度。

由于 β-Al_2O_3 陶瓷管通常需要一段封底，电泳成形是较早被用来解决此问题的成形方法。用这种方法成形的 β-Al_2O_3 陶瓷的烧结密度可达到 99% 以上，其价格与等静压成形基本持平。目前用电泳法成形的最大素坯管尺寸达 φ30 mm × 450 mm。电泳成形中特别需要注意的是由于 β-Al_2O_3 中存在 Li_2O 所导致的电泳迁移度大幅度降低问题。与等静压成形相比，电泳成形的陶瓷管在长度方向的均匀性较差。

此外，挤压法也被用于 β-Al_2O_3 的成形中，并获得了相对密度大于 98%、壁厚小于 0.14 mm 的有底陶瓷管。与等静压相比，它的优点是壁厚均匀、表面形貌较理想，特别适用于批量生产中。

2.5.3 β-Al_2O_3 的烧成

β-Al_2O_3 的烧结过程有以下几个特点：①碱金属组分在高温时有很强的挥发性；②β-Al_2O_3 具有二维层状的结构特征，晶粒容易长大，极易形成双重显微结构；③β-Al_2O_3 的烧结过程比较复杂，属于反应烧结，且有液相出现；④实际应用中的 β-Al_2O_3 陶瓷往往具有较大的几何尺寸，烧结过程中容易变形。鉴于以上特点，烧结始终是 β-Al_2O_3 陶瓷制备过程中的难点和关键。

研究发现，β-Al_2O_3 陶瓷中出现的异常大晶主要起源于 β″相而非 β 相，从而认为双重显微结构的出现是样品中锂的不均匀分布所造成的。Zeta 工艺和两步烧成法都从根本上解决了 β-Al_2O_3 的双重显微结构问题。目前 β-Al_2O_3 陶瓷的烧成主要采用 zeta 法结合两步烧成的工艺进行。两步烧成即在较低温度（1 400 ~ 1 500℃）时进行（β→β″的转相），然后快速升至最高温度（1 600 ~ 1 650℃），进行短时间的快速烧成。

区域烧成是比较适合于 β-Al_2O_3 陶瓷工业化生产的烧结工艺，在这种烧结过程中，β-Al_2O_3 样品快速通过高温区域。不足之处是烧结后的样品需另行退火处理，使整个工艺过程复杂化。

热压、高温等静压也均可用于 β-Al_2O_3 陶瓷的烧结，但很难用于其连续化和规模化的生产中。

2.5.4 稀土离子导电的 β-Al_2O_3 陶瓷的直接制备技术

如前所述，利用离子交换技术通过 Na-β-Al_2O_3 陶瓷的交换可以获得各种一价、二价甚至三价离子导电的同构 β-Al_2O_3 材料，这些材料的获得对 β-Al_2O_3 结构和性能的深入研究甚至是应用研究起到了很好的作用。然而，通过离子交换技术制备的材料往往由于置换离子尺寸的差异而导致材料晶格常数的不同，这种差异在陶瓷的制备中往往造成晶格的扭曲、膨胀或收缩从而导致材料的晶界结合强度下降，使材料的强度明显降低，甚至在陶瓷中产生裂纹。当离子直径之间差异过大时，采用交换的方法制备陶瓷并不适合。以 Ce^{3+}、La^{3+} 等三价稀土离子为例，采用离子交换方法制备的 β-Al_2O_3 陶瓷中存在明显的微裂纹，这些陶瓷无法获得实际应用。

通过固相反应法可直接制备 La-β-Al_2O_3 陶瓷，将一定纯度的 La_2O_3 和 Al_2O_3 分别经 900℃和 1 400℃煅烧脱水处理，按 La_2O_3∶11Al_2O_3 的组成配料，经球磨混匀后，在 1 500℃进行合成可获得 La-β-Al_2O_3 相粉体，经过成形后的坯体在 1 650 ~ 1 700℃烧成可获得高致密度的 La-β-Al_2O_3 陶瓷。800℃和1 500℃时，La-β-Al_2O_3 陶瓷的电导率分别达到 10^{-7} S/cm 和 10^{-4} S/cm 数量级，其离子电导活化能为 1.96 ~ 2.06 eV。迁移数测定的结果表明，其中的电子电导可以忽略。用类似的方法也可制备得到 Ce-β-Al_2O_3 陶瓷。但目前尚未有直接制备稀土离子 β″-Al_2O_3 陶瓷的报道，因为稀土离子 β″-Al_2O_3 也为介稳体系，直接烧成需要很高的温度，往往导致材料的分解而无法获得需要的目的产物。

2.6 β-Al_2O_3 的应用

β-Al_2O_3 的应用主要包括钠硫电池、钠/氯化物电池、钠热机及金属提纯等方面。

2.6.1 钠硫电池

图 3.6-18 是钠硫电池的结构示意图。钠硫电池用 Na-β-Al_2O_3 为电解质和隔膜，并分别以金属钠和多硫化钠为负极和正极，电池的开路电压为 2.08 V，理论比能量高达 760 W·h/kg（铅酸电池为 172 W·h/kg），没有自放电现象，放电效率几乎可达 100%。钠硫电池的关键技术问题首先是 β-Al_2O_3 陶瓷的性能，对于单体电池，需要解决电池结构中不同材料的部件之间，如金属/陶瓷、陶瓷/陶瓷的封接问题，硫极容

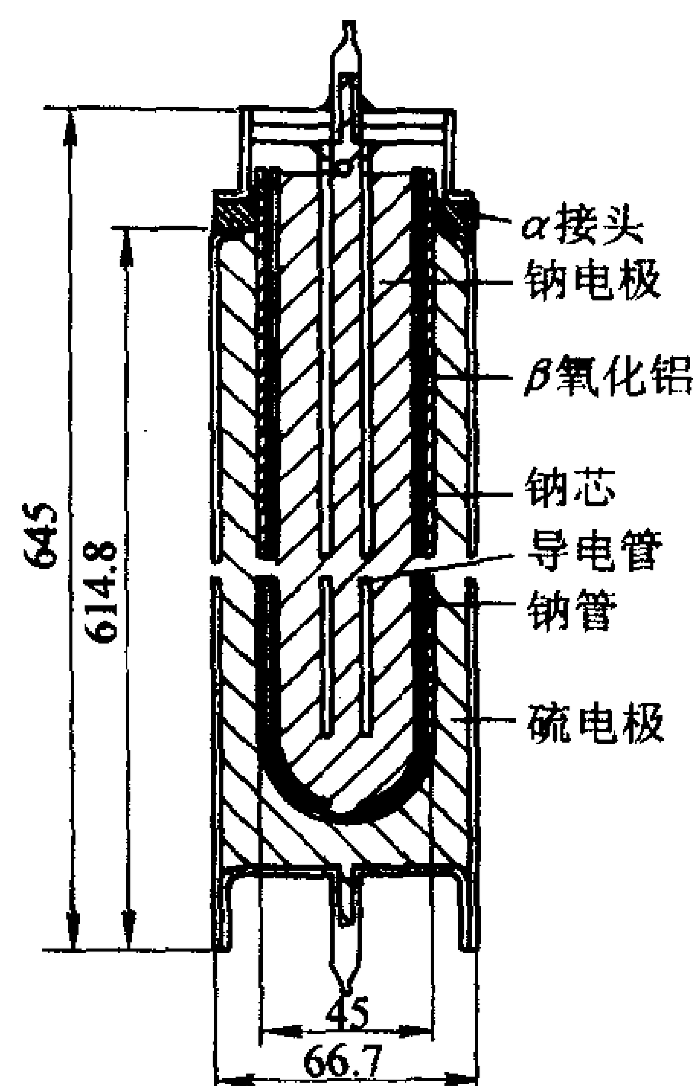
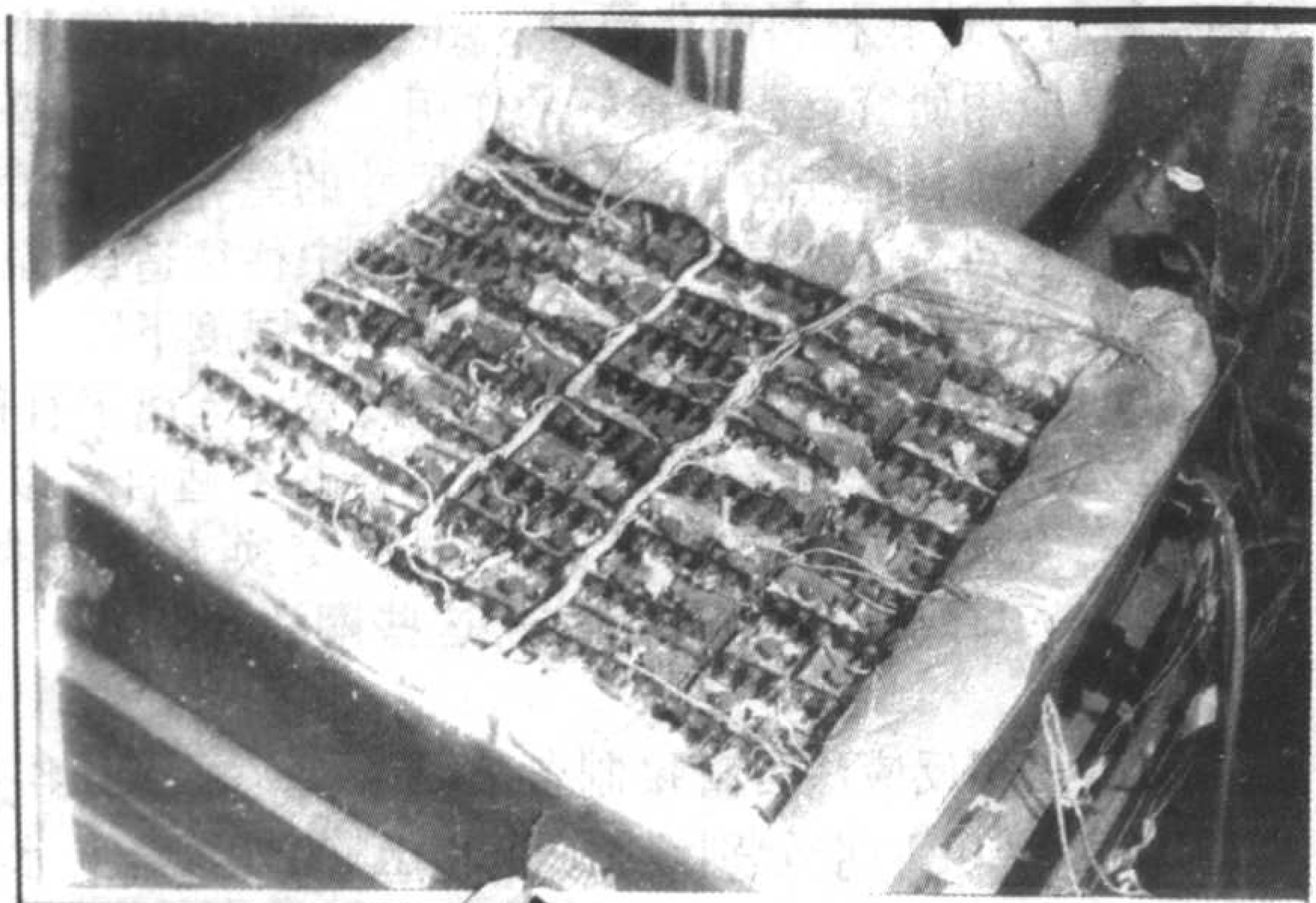


图 3.6-18 钠硫电池的结构示意图

器的抗腐蚀问题，以及电池性能的退化等问题。由于电池的工作温度为 300～350℃，因此电池组还需解决保温的问题。此外，安全性问题也一直左右着钠硫电池的实用化进程。目前，在国外仍有正常运行的大功率钠硫电池储能站，并有商业化的报道。但由于镍氢电池、锂电池等更优越的高能电池的涌现，钠硫电池的规模化应用受到了阻碍，但它仍是大功率电池的有力竞争者。图 3.6-19 和图 3.6-20 分别显示了不同规格的钠硫电池组和国内外一些以钠硫电池为动力的电动汽车。



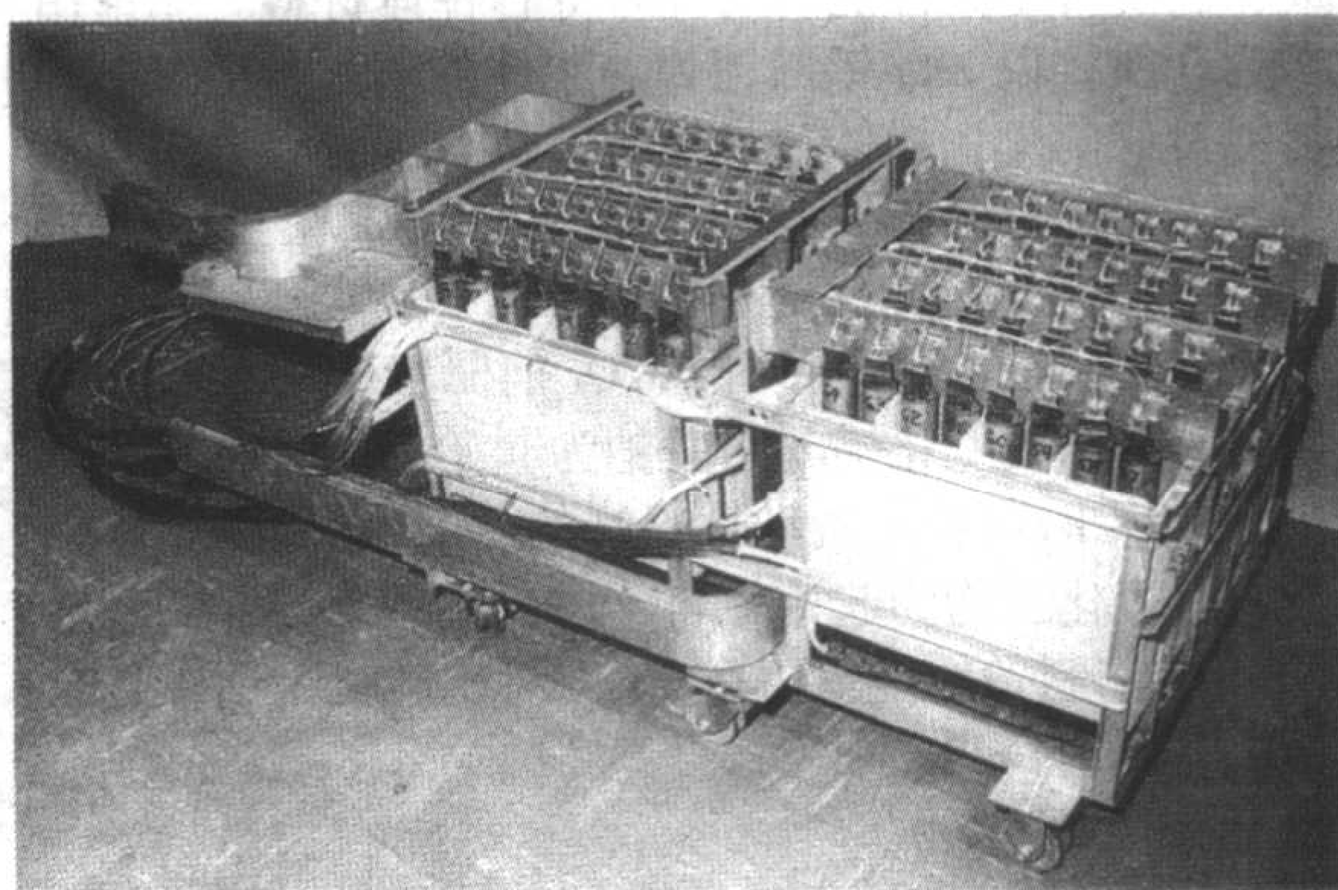


图 3.6-19　不同规格的钠硫电池组









图 3.6-20　几种钠硫电池车

2.6.2　钠/氯化物电池

钠/氯化物电池（也称 ZEBRA 电池）是在钠硫电池结构的基础上发展起来的一种二次电池，唯一和钠硫电池不同的是，它的正极为铝或铁的氯化物，ZEBRA 电池（图 3.6-21）的工作温度比钠硫电池低 50℃，开路电压为 2.058 V，理论比能量为 790 W·h/kg。在欧洲，车用的 ZEBRA 电池很早就已经进入试验运行阶段。值得注意的是，ZEBRA 电池是被公认的所有新型电池在使用规模试验中工作年限最长的一种电池，已有电池经历了近 9 年的考验，其潜在的工作年限寿命可大于 10 年。电池组大于 1 000 次循环寿命是完全可行的。目前，德国的 AEG Anglo 电池公司研制的 ZEBRA 电池能量密度已经达到了 90～110 W·h/kg。

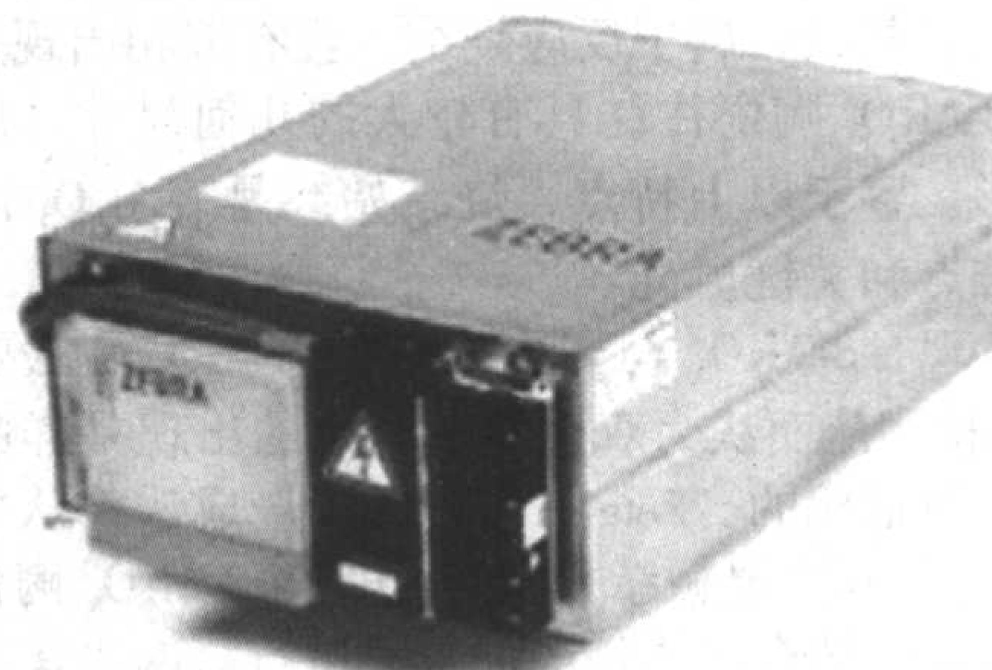


图 3.6-21　29 kW·h 的 ZEBRA 电池单元

2.6.3　钠热机

钠热机是一种以 β-Al_2O_3 为电解质和隔膜、利用浓差电池的原理将热能转化为电能的能量转化装置，也称为碱金属热电转换装置。钠热机的两端电极都是金属钠，高温区的温度为 600～1 000℃，低温区温度为 100～200℃，工作时钠离子从热电极扩散至冷电极，还原为金属钠后再由泵输送到热端循环使用，形成一个连续的热电转换系统。预测钠热机单电池的热电转换效率在 800℃时可达 25%～30%，潜在的

效率可以达到40%。由于其结构简单，重量轻，高的可靠性和制造外形的高度灵活性，特别适用于作为空间电源，也可用于太阳能热电、边远地区的发电装置等。现在的钠热机热电转换效率已经达到了18%，而现今其他的一些热电转换装置只有3%～7%。所以，钠热机将有很好的市场潜力。图3.6-22和图3.6-23分别是钠热机的工作原理图和中国科学院电工研究所研制的钠热机单体电池。

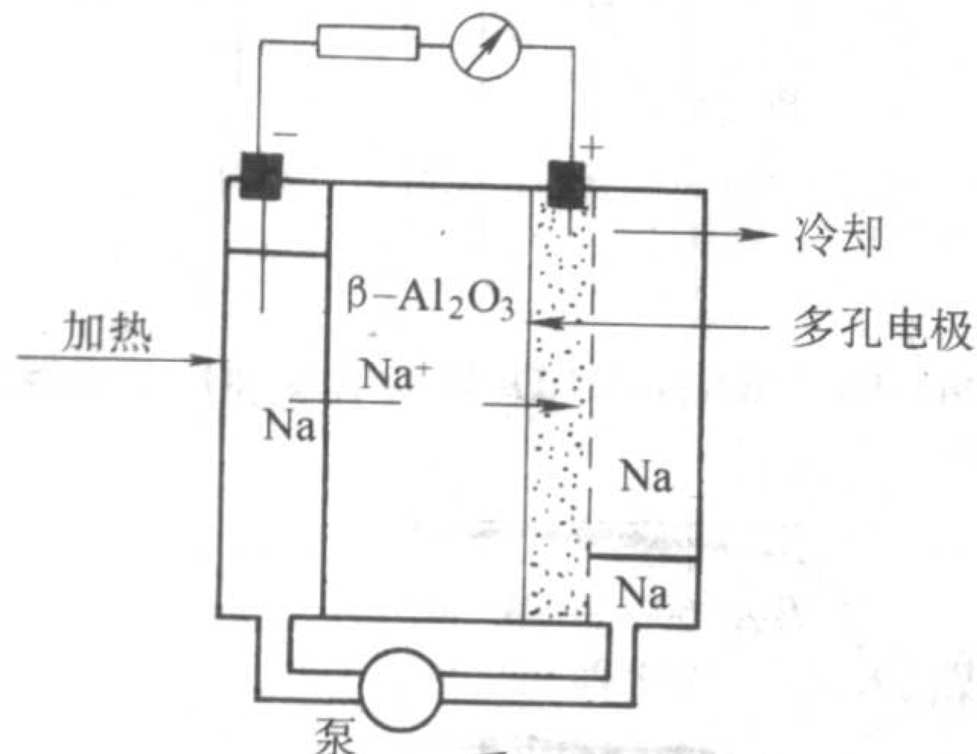


图3.6-22 钠热机的工作原理图

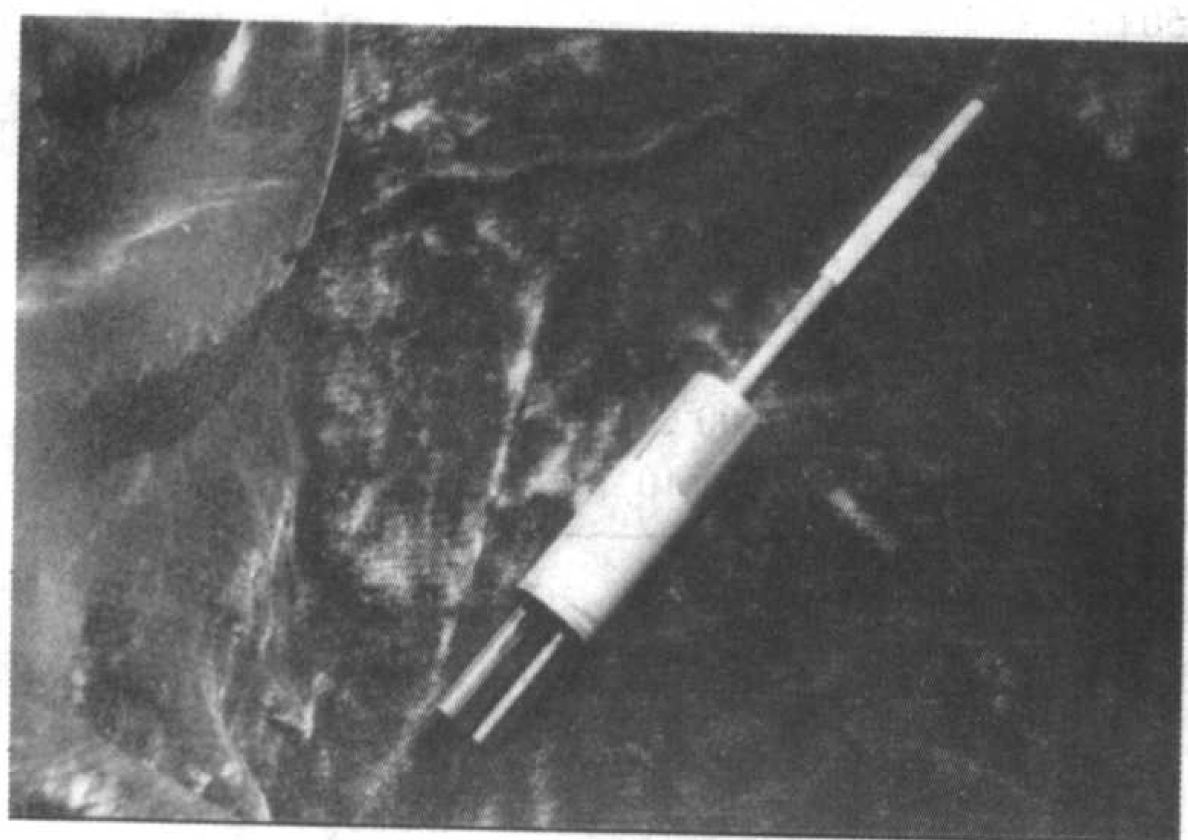


图3.6-23 钠热机单体电池

2.6.4 金属钠提纯

高纯金属钠在许多领域有重要的用途，如在原子能发电站上用作导热剂，在稀有金属冶炼中用作还原剂等。通常钠的提纯采用过滤法、冷肼法及蒸馏法等，相比之下，以β-Al_2O_3为隔膜的钠提纯工艺，可将粗钠直接电解为高纯钠，其设备简单，操作方便，能耗小，产品质量高。提纯后的钠大部分指标均优于其他工艺得到的产品，其中氧含量小于0.000 5%，C为0.000 5%。图3.6-24是中国科学院上海硅酸盐研究所研制的利用β-Al_2O_3提纯的金属钠产品。

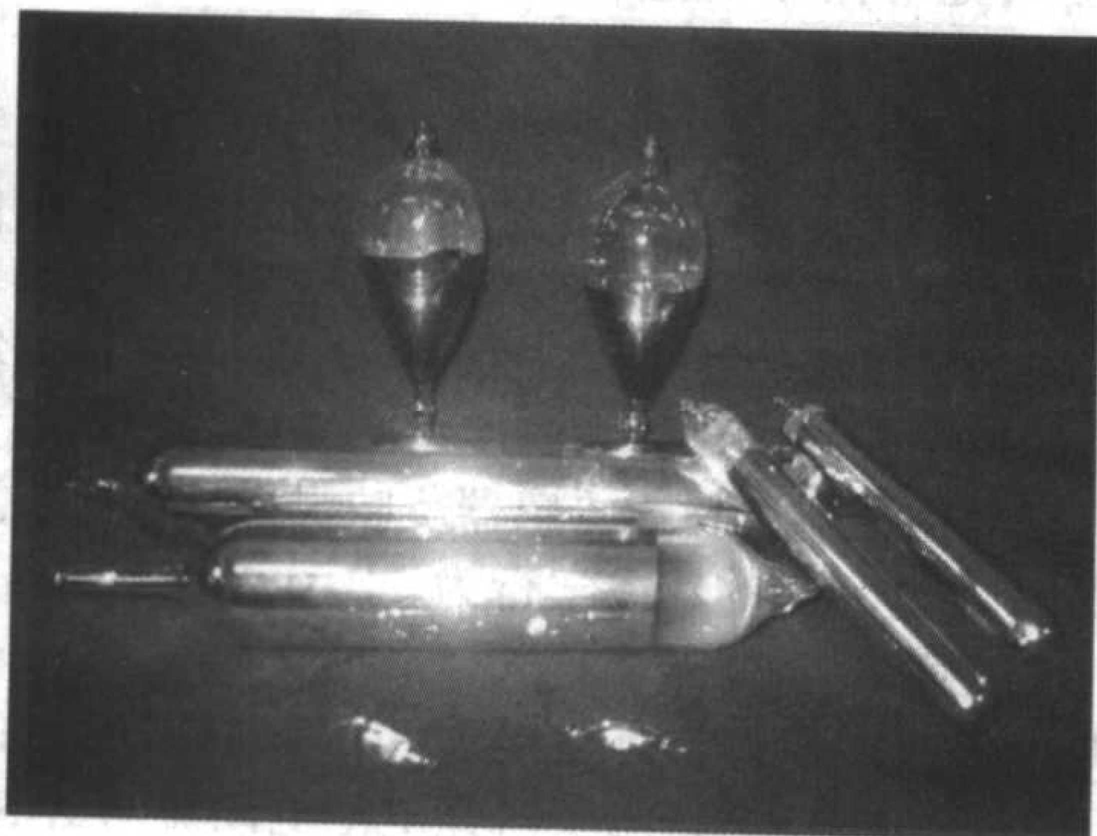


图3.6-24 利用β-Al_2O_3提纯的金属钠

另外，Na-β-Al_2O_3的离子交换性使得它被用作离子交换电极，被广泛用在离子置换电解精炼工业中。目前可以精炼的金属有铀、镧、镝等。

2.6.5 传感器

（1）钠探头

β-Al_2O_3是很好的Na^+导体，因此它首先是制作Na传感器的理想电解质，在大多数金属熔体中，β-Al_2O_3是稳定的。金属Na常在金属冶炼中作为添加剂用于金属的纯化，例如，在Zn和Pb中可去除As和Sb杂质，在Cu中可去除As、Sb和氧，在Fe除去P；加入Pb中可改善Pb的性质，加入Al-Si合金中可改善合金的显微结构，提高力学性能。因此Na探头在这些金属的冶炼中具有重要的作用。Na探头的电池可表示为：$M|Na'|\beta\text{-}Al_2O_3|Na''|M$

电池的电动势为：

$$E=(RT/F)\ln(a''_{Na}/a'_{Na}) \tag{3.6-10}$$

如果a'_{Na}已知，则可根据测定的电动势值，求出待测的a'_{Na}。

由于Na的蒸气压较高，长时间的运行往往造成电池的不稳定，因此在实际应用中，可以通过选择固相参比电极来保证电池的稳定性。

（2）SO_x传感器

利用β-Al_2O_3作固体电解质，Pt和Au作电极，不同的气体在金属界面产生的电势也不同，从而可进行气体浓度的测定。如应用在汽车高温尾气中的CO、NO、CO_2、SO_x等气体的测定。

如以（β+β″）-Al_2O_3作参比电极，β″-Al_2O_3作电解质，构成如下电池：$Pt|(\beta+\beta'')\text{-}Al_2O_{3(空气中)}|\beta''\text{-}Al_2O_3|SO_2,SO_3,O_2|Pt$。

所制作的SO_x传感器，其结果呈现了良好的规律性，电池的平衡时间为20～30 min，当对电解质进行优化后，其平衡时间可缩短为1.6～6.7 min。图3.6-25显示了测量结果良好的线性关系。

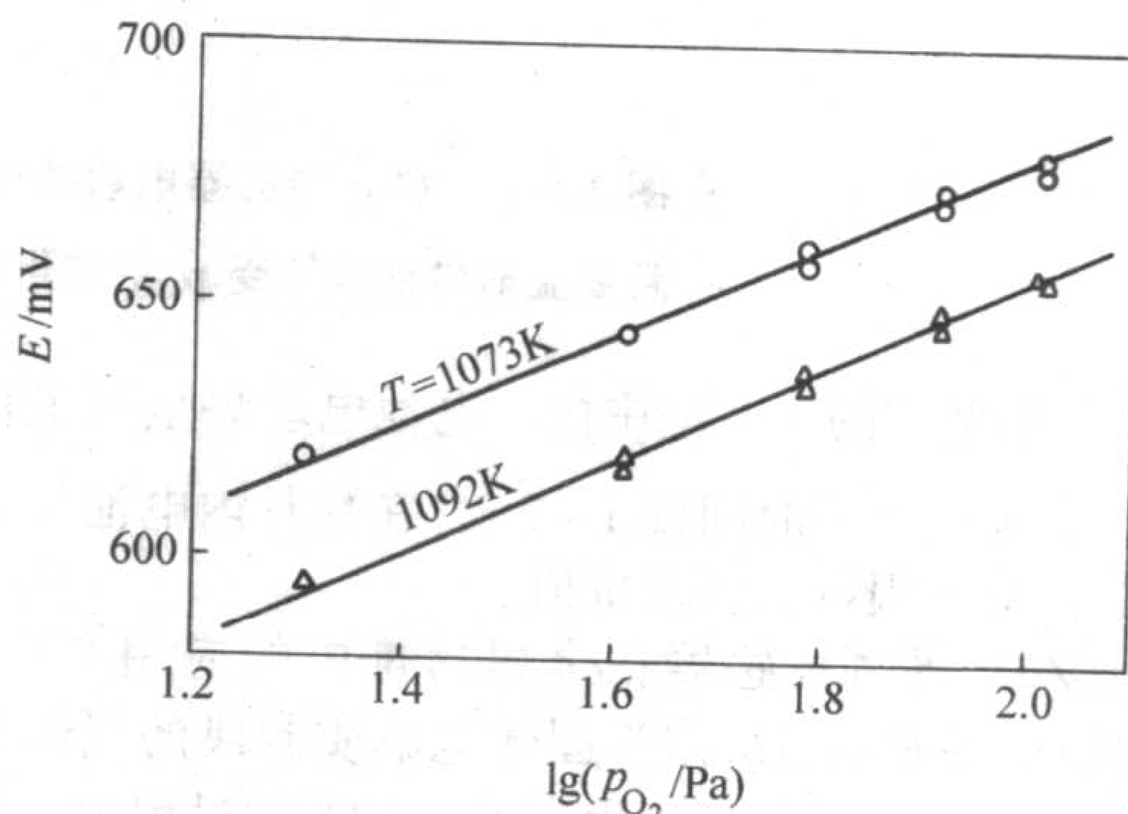


图3.6-25 以（β+β″）-Al_2O_3作参比电极，传感器电动势与开始时气相中SO_2分压的关系

另外，Ag^+取代的Na-β-Al_2O_3作固体电解质，金属Ag作固相参考电极，多孔Pt作工作电极构成的传感器对SO_2气体有很好的响应，工作温度在500～700℃，测试浓度范围很宽，从10×10^{-6}到$1\,000\times10^{-6}$，响应时间只要5～10 min。

（3）NO_2传感器

用Ag-β″-Al_2O_3作为固体电解质，利用其和气氛NO、O_2、NO_2间的反应，在电解质和工作电极Pt层处形成一层$AgNO_3$作为敏感电极，可测定含NO_2 10^{-2}%～1%的NO、O_2、NO_2混合气体中的NO_2。

有报道以β/β″-Al_2O_3作电解质，以Ba$(NO_3)_2$-$NaNO_3$［$x_{Ba}:x_{Na}=3:2$（摩尔比）］复合硝酸盐为传感电极，组成如图3.6-26所示的传感器，其电动势和NO_2浓度很好地服从Nernst关系。

$$E = E^{\ominus} + (RT/nF)\ln c_{NO_2} \qquad (3.6\text{-}11)$$

式中，c_{NO_2} 为 NO_2 的浓度。

（4）CO_2 传感器

以 β''-Al_2O_3 为电解质构成下述电池：$Au|Na_2CO_3$，CO_2，$O_2|\beta''$-$Al_2O_3|Na_2Ti_6O_{13}$，TiO_2，$O_2|Au$。

所对应的反应自由能变化为

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} - RT(p_{CO_2}/p^{\ominus}) \qquad (3.6\text{-}12)$$

是温度和 p_{CO_2} 的函数。制作电池时，将 Na_2CO_3 和金粉按1:1的体积比混合、冷压后在空气中750℃烧制成参比电极，$Na_2Ti_6O_{13}$ 和 TiO_2 以及金粉混合、冷压并在1 000℃烧制成另一参比电极，将上述参比电极和 β''-Al_2O_3 电解质紧压在一起并以金丝引出组成 CO_2 气体传感器，如图3.6-27所示，在

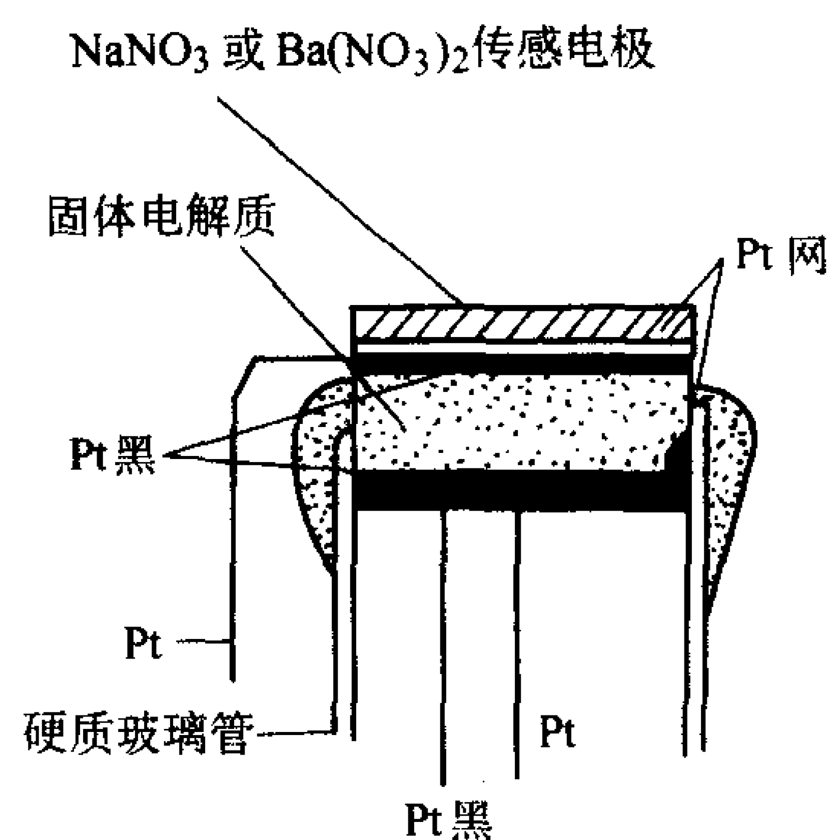
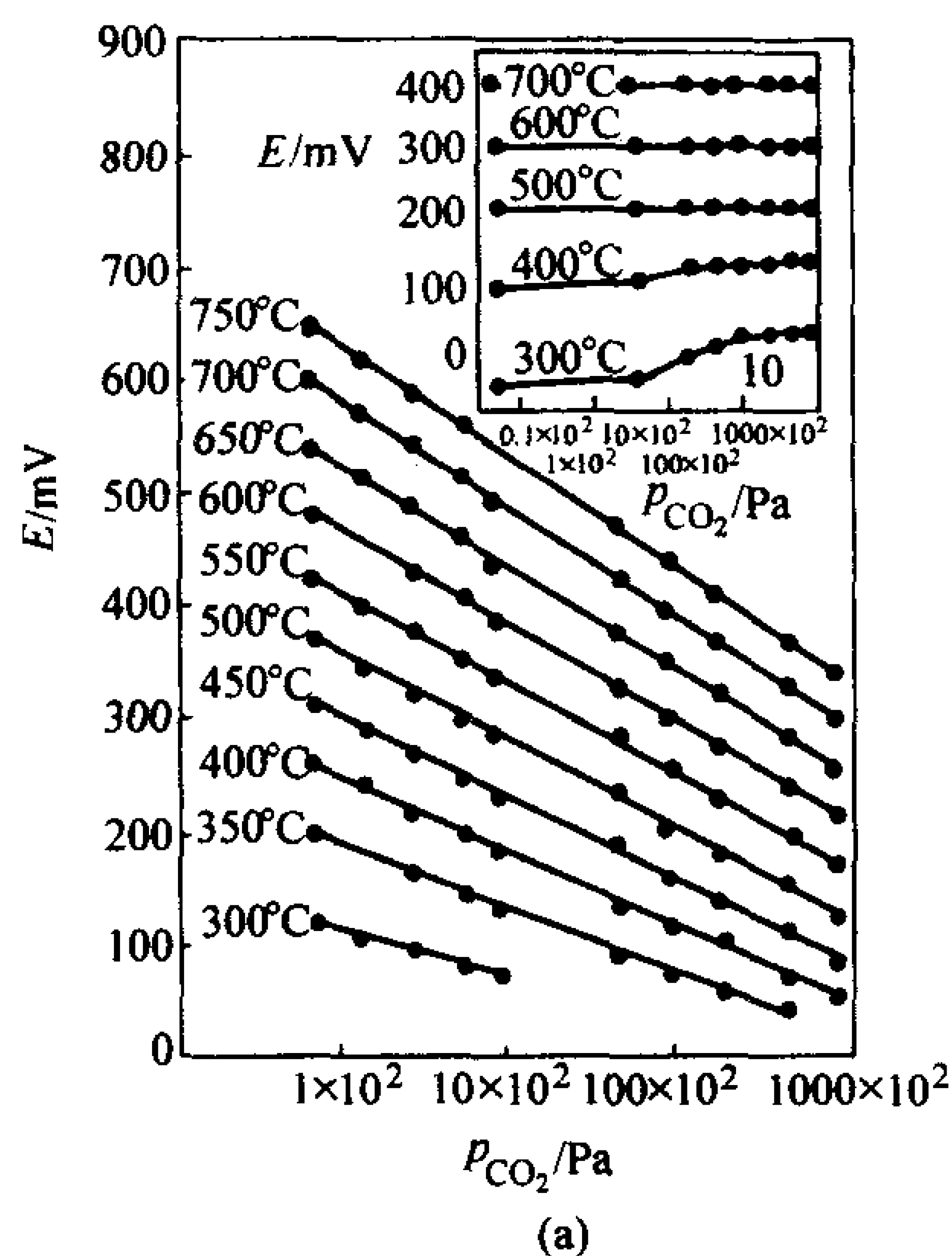


图3.6-26　Ba $(NO_3)_2$-$NaNO_3$ 辅助电极 NO_x 传感器示意图



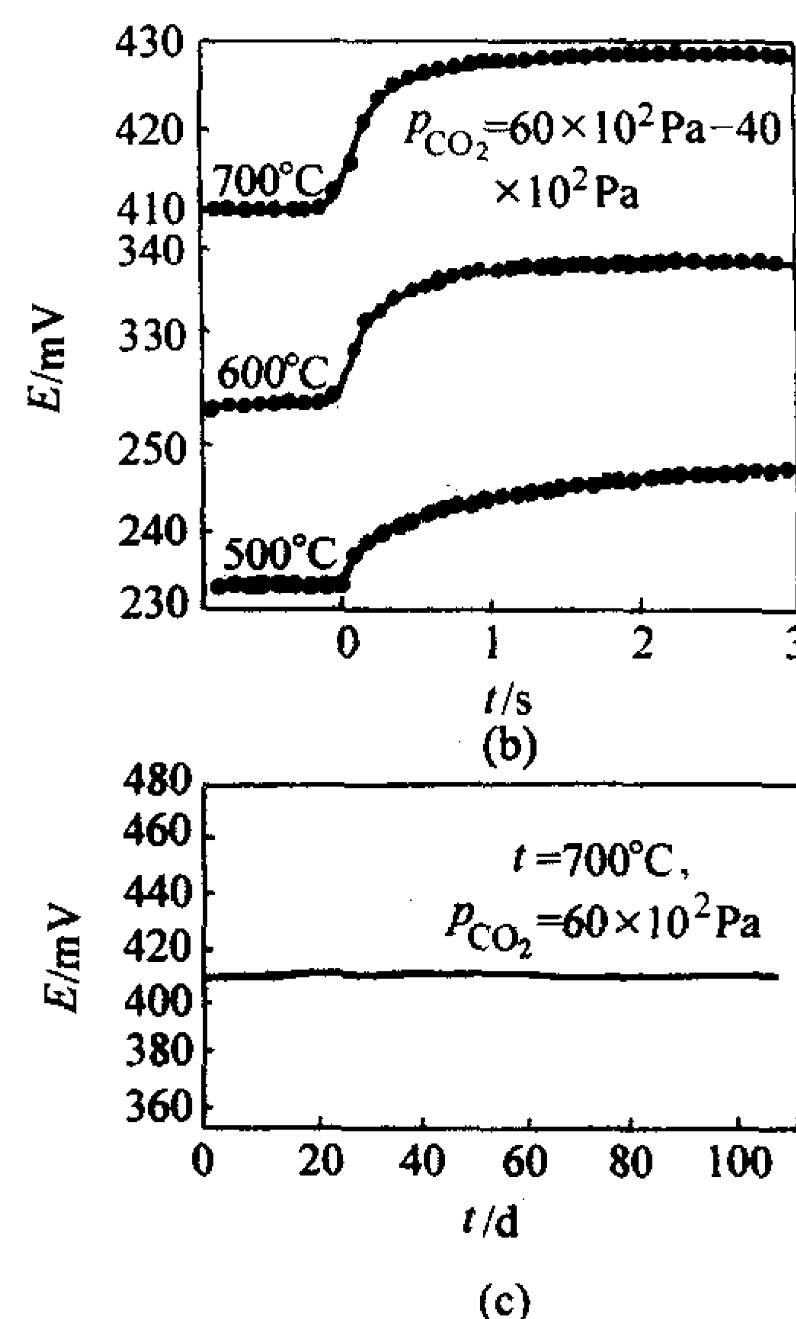
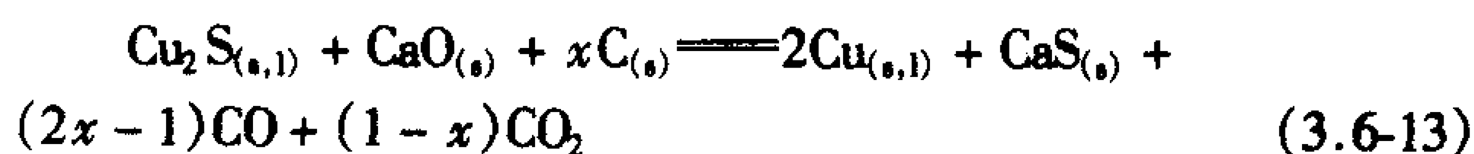


图3.6-27　CO_2 传感器电动势与 p_{CO_2} 的关系（a）电动势很好地服从Nernst关系，且高温时电动势不受 p_{CO_2} 变化的影响；（b）响应时间；（c）电动势的长期稳定性

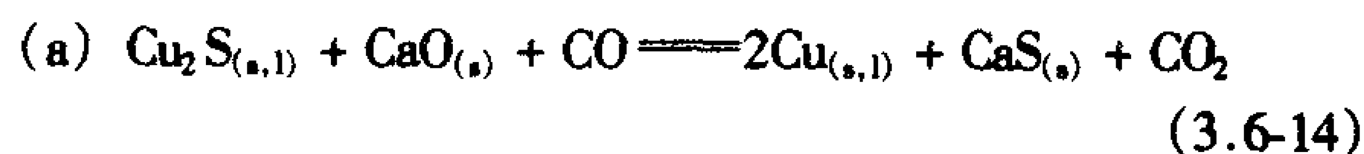
300～750℃和宽广的 p_{CO_2} 范围内，电池电动势呈现了良好的规律性，电池的响应时间仅1～2 s，在数月内电池具有稳定的电动势，具有很好的实用价值。

基于 ZrO_2 等氧传感器在金属冶炼中的应用非常广泛，而以 β-Al_2O_3 或 β''-Al_2O_3 作为固体电解质制成的气体氧传感器用于流化床直接碳热还原生产Cu或Pb的过程中，则因为 β-Al_2O_3 很低的电子电导率而得到十分稳定的电动势值，相反，ZrO_2 基固体电解质却无法得到稳定的电动势。以Cu为例，直接碳热还原反应为：



$$Cu_2S_{(s,l)} + CaO_{(s)} + xC_{(s)} = 2Cu_{(s,l)} + CaS_{(s)} + (2x-1)CO + (1-x)CO_2 \qquad (3.6\text{-}13)$$

上述反应可考虑为两步反应：



$$\text{(a)}\quad Cu_2S_{(s,l)} + CaO_{(s)} + CO = 2Cu_{(s,l)} + CaS_{(s)} + CO_2 \qquad (3.6\text{-}14)$$



$$\text{(b)}\quad CO_2 + C = 2CO \qquad (3.6\text{-}15)$$

反应式中的系数 x 和相应的还原反应位 mCO/mCO_2 决定于上述两反应的相应速度，而相对速度又决定于温度、碳的反应活性、反应物质的颗粒大小等因素。如果反应（a）速度远快于反应（b），则 x 值接近0.5；如果反应（b）占优势，则气体的氧位很低。在1 323 K，对 Cu_2S-CaO-C（尚有3%苏打作为催化剂）反应平衡，p_{O_2} 值 $<10^{-16}$，用 ZrO_2（MgO或 Y_2O_3）电解质传感探头得不到稳定的电动势值，只有用 β-Al_2O_3 作为固体电解质时才能得到稳定的电动势值。

（5）铝探头

β-Al_2O_3 固体电解质还被用作钢板热镀锌的Al传感器。当钢板镀锌时，在锌液中含0.1%～0.2%Al，可以有效地减少镀层的脆性，准确地监测、控制锌液中的铝含量。Al传感器的电池组成为：$Al_{(s)}$ $NaCl_{(s)}$ $NaCl$-$AlCl_{3(l)}$ $|\beta$-$Al_2O_3|$ Zn-$Al_{(l)}$，$NaCl_{(s)}$，$NaCl$-$AlCl_3$-$ZnCl_{2(l)}$。

电池的电动势为：

$$E = (2.303RT/3F)\lg w_{Al} + 常数 \qquad (3.6\text{-}16)$$

图3.6-28即为这种电池的结构示意图，这种铝传感器在日本的新日铁、名古屋等热镀锌线上得到了应用，其现场测定的结果和原子吸收法所测定的Al含量相符，一个Al探头的寿命约为7天。电动势和温度之间良好的线性关系与上述方程式完全相符。这种铝传感器反映灵敏、稳定，可再现连续检测Al含量和铝的热力学行为。

（6）砷传感器

β-Al_2O_3 还可以作为固体电解质，构成以下电池：Pt|空气$|\beta$-$Al_2O_3|O_2$，$AsH_3|Pt$，用于研究电池电动势与 AsH_3 和 O_2 分压的关系。或组成以下电池：Pt|空气，$AsH_3|\beta$-$Al_2O_3|$ As_4O_6，空气|Pt。

实验结果表明：AsH_3 在 $5\times10^{-4}\%\sim2\times10^{-1}\%$ 间和 As_4O_6 在 $1\times10^{-4}\%\sim180\times10^{-4}\%$ 间，数据呈现良好的规律

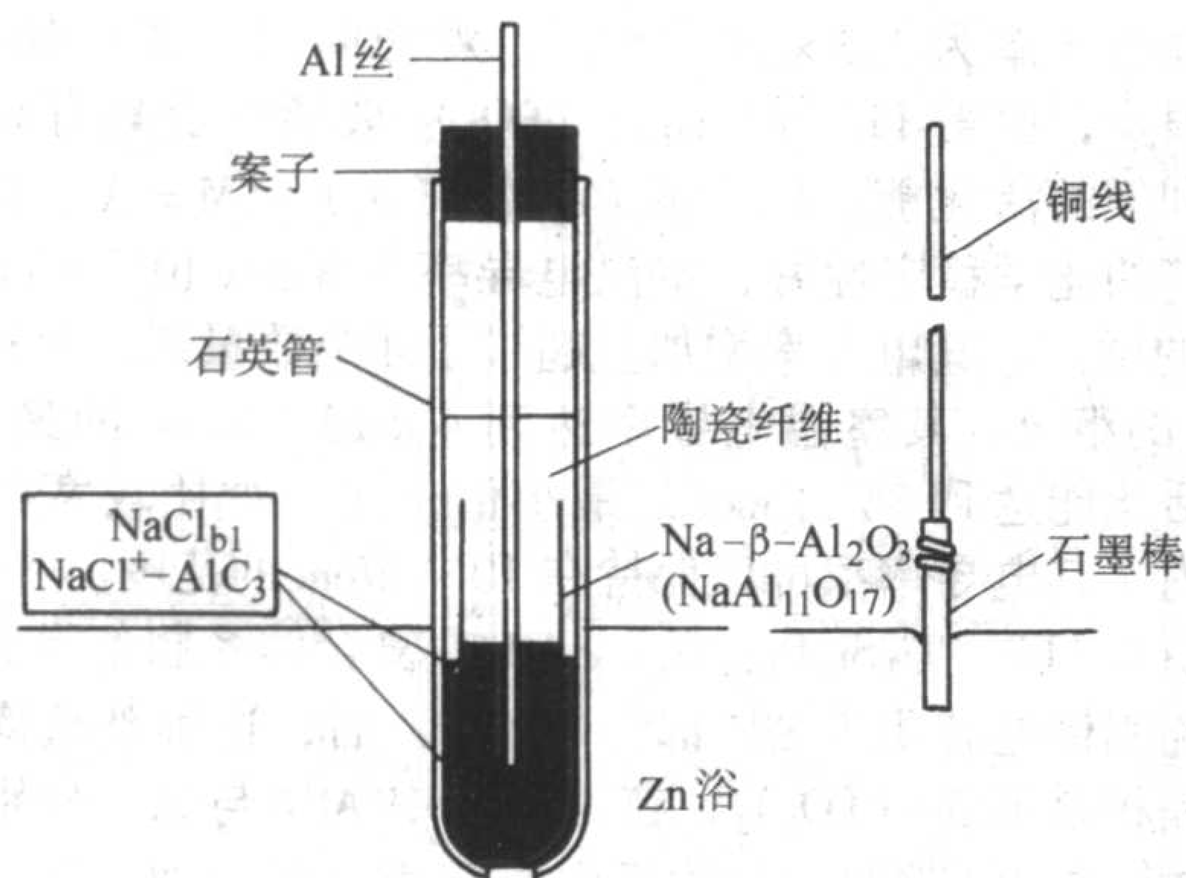


图 3.6-28 β-Al_2O_3 为电解质的 Al 传感器结构示意图

性。可以作为测定砷的传感器。

(7) 锑探头

除此之外，β-Al_2O_3 还被用于 Cu、Zn 火法冶炼过程中的杂质元素锑（Sb）的测量。以 β-Al_2O_3 和 $NbSbO_3$ 形成的复相陶瓷为电解质，组成如下的电池：Fe-Cr | Na(参比) | β-Al_2O_3 + $NbSbO_3$ | Sb(熔体中) | Mo 金属陶瓷。

参比电极可采用 α-Al_2O_3 + β-Al_2O_3 或 Fe_2O_3 + $NaFeO_2$，用空气中的氧与其平衡，达到一固定的钠活度。电池电动势和锑的摩尔分数的关系为：

$$E = E^{\ominus} - (RT/nF)\ln x_{Sb} \tag{3.6-17}$$

在一定的温度下，$E^{\ominus}$ 为常数，E 和 $\ln x_{Sb}$ 成线性关系。

当选择适当的参比电极时，传感器的灵敏度可以达到较高的水平，响应时间可以短至 30 s 以内。

2.7 我国的 β-Al_2O_3 陶瓷产品

鉴于 β-Al_2O_3 陶瓷在多个领域中的重要应用前景，多年来中国科学院上海硅酸盐研究所对其进行了从原料到陶瓷，从组成到显微结构，从制备工艺到各种特性等一系列系统、深入的研究。现已具备制备各种规格、具有良好性能的各种 β-Al_2O_3 陶瓷制品的能力，成为国内 β-Al_2O_3 陶瓷制品的唯一提供者。主要的陶瓷产品如图 3.6-29 所示，其性能达到国际先进水平。如表 3.6-7 所示。

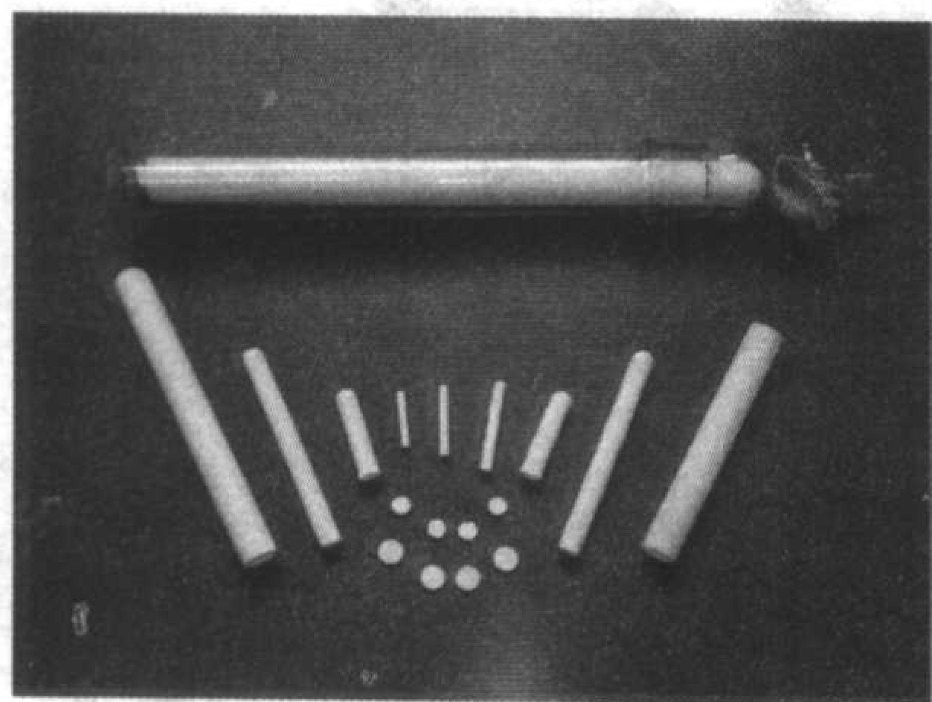


图 3.6-29 我国研制的 β-Al_2O_3 陶瓷制品

表 3.6-7 我国的 β-Al_2O_3 陶瓷的部分性能指标

尺寸/mm	外径 11；壁厚 1.5 ~ 1.8；长度 150
化学成分（质量分数）/%	Na_2O 8.96 ~ 9.02；Li_2O 0.7 ~ 0.75
杂质含量/10^{-6}	Ca 3 ~ 27；Si 67 ~ 140；K 6 ~ 35
β″-Al_2O_3 相对含量/%	> 99
电导率（300℃）/$S \cdot cm^{-1}$	5 ~ 6
密度/$g \cdot cm^{-3}$	3.24 ~ 3.25
显微结构	基体 1 ~ 5 μm；大晶 10 ~ 20 μm
抗折强度/MPa	250 ± 26
韦伯模数	12
环形样品径向抗张强度/MPa	222 ± 35

3 锂离子导电陶瓷

3.1 Nasicon 结构的锂离子导体

3.1.1 Nasicon 结构化合物的特征

Nasicon 是 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 的简称，具有 $R\bar{3}c$ 空间群。它的快离子导电特性是在 1976 年首次报道的，300℃时的离子电导率达到 0.2 S/cm，可与 Na-β″-Al_2O_3 陶瓷相比，但这种化合物具有骨架结构，能在三维方向导电，可以克服 β-Al_2O_3 由于层状结构所引起的电导率和热膨胀等方面各向异性的缺点。$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 实际上是对 $NaZr_2(PO_4)_3$ 进行离子置换而得到的产物。现在，Nasicon 是指 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 的晶体结构以及在 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 基础上通过各种离子取代所形成的一系列钠离子导体。

这类化合物的分子式一般为 M（$A_2B_3O_{12}$），这里 M、A、B 分别代表一价、四价、五价的阳离子，其结构是一种共价阴离子骨架 $[A_2B_3O_{12}]^-$，这种骨架结构的特征是构建单元（SBU）由 AO_6 八面体和 BO_4 四面体通过角角相连形成三维互连的通道，其四面体连接起来形成平行于 c 轴的无限长的带，在这种结构中有两种填隙位置可由 M^+ 导电离子来占据。这类结构的化合物在 $R\bar{3}c$ 空间群结晶形成斜方六面体结构，晶格畸变使空间群中也有单斜对称性存在。导电阳离子通过瓶颈从一个位置迁移到另一个位置，瓶颈的大小取决于骨架离子的大小，因此，Nasicon 类型结构的化合物的结构和电学性能随着骨架离子的组成而改变。图 3.6-30 是 Nasicon 结构的一部分，大的黑球代表 M_1 位置，中空方形代表 M_2 位置，箭头代表 M^+ 的传输路径。

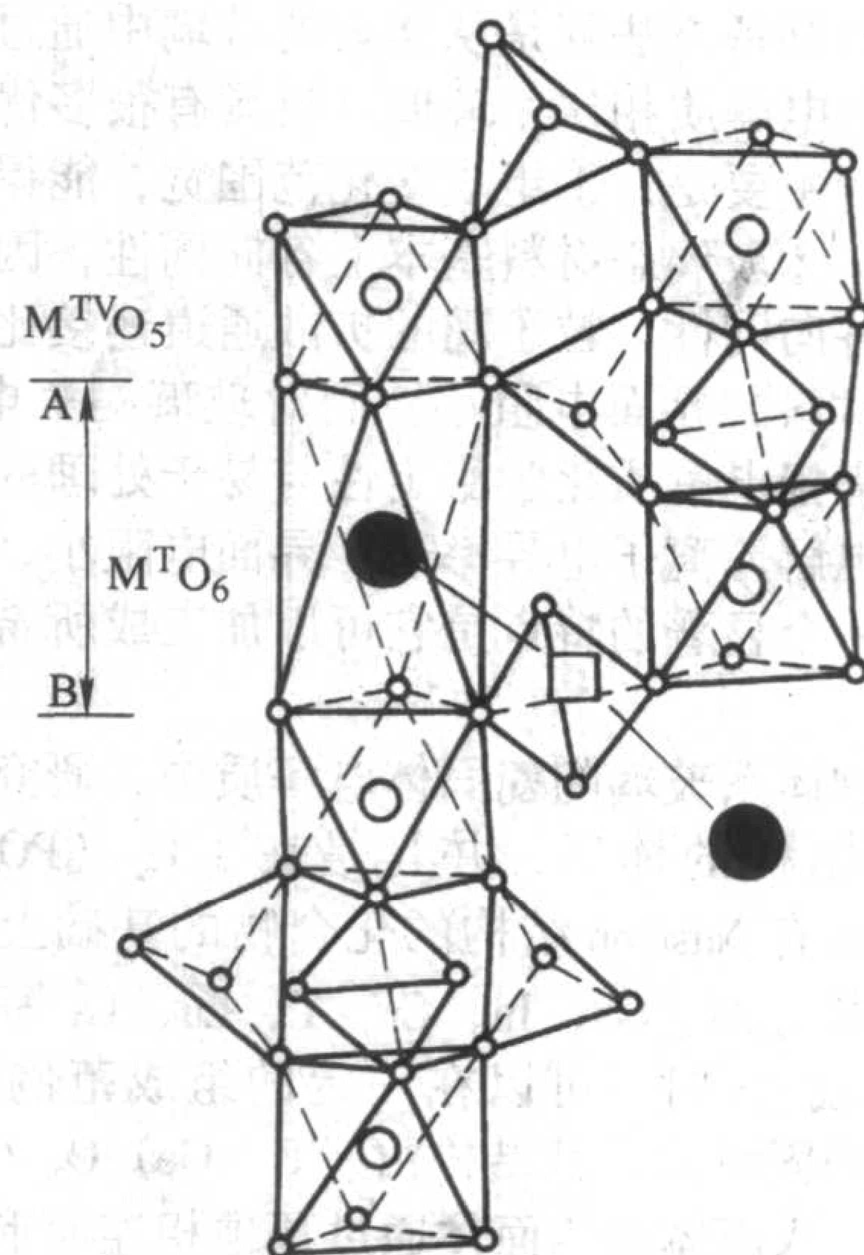


图 3.6-30 Nasicon 结构的示意图

Nasicon 类化合物是通过离子取代实现快离子迁移并抑制导电相相变的成功例子。不仅通过异价离子的取代，引入了额外的 Na^+ 并占据在不同的位置上，实现了不同位置上 Na^+ 间的协同运动，实现了 Na^+ 的快速迁移。而且某些离子

如 Y^{3+}、Yb^{3+} 或 In^{3+} 取代 Zr^{4+} 后，有效地抑制了150℃时 Nasicon 的单斜⟷三方相变，从而使 Nasicon 的高温导电相稳定至室温。

3.1.2 导电陶瓷

在 Nasicon 基础上发展起来的锂离子导电陶瓷也是结晶化学理论成功应用的范例。由于 Na^+ 和 Li^+ 的离子半径有较大差异，因此它们所要求的离子传输通道的尺寸也不同。直接以 Li^+ 置换 Na^+ 后，得到的 $Li_3Zr_2SiPO_{12}$ 离子电导率很低，而通过离子取代得到的一系列通式为 $Li_{1+x}M^{4+}_{2-x}M^{3+}_xP_3O_{12}$ 或 $Li_{1+2x}M^{4+}_{2-x}M^{2+}_xP_3O_{12}$（$M^{4+}=Ti^{4+}$，$Ge^{4+}$；$M^{3+}=Al^{3+}$，$Ga^{3+}$，$In^{3+}$，$Sc^{3+}$，$Cr^{3+}$；$M^{2+}=Mg^{2+}$，$Zn^{2+}$）的化合物离子电导率得到了大幅度的提高。表 3.6-8 列出了几个典型的 Nasicon 结构的锂离子导电陶瓷及其性能。

表 3.6-8 典型的 Nasicon 结构的锂离子导电陶瓷及其性能

取代组成	离子电导率（300℃）/S·cm⁻¹	电子迁移数（300℃）	电导活化能 /eV
$Ti_{1.6}In_{0.4}$	5.5×10^{-2}	$<10^{-5}$	0.37
$Ti_{1.4}Ga_{0.6}$	8.4×10^{-3}	—	0.51
$Ti_{1.2}Cr_{0.8}$	4.8×10^{-2}	10^{-4}	0.3
$Ti_{1.7}Sc_{0.3}$	6.3×10^{-3}	—	0.4
$Ge_{1.6}Zn_{0.4}$	1.4×10^{-3}	1.3×10^{-4}	0.39
$Ge_{1.5}Al_{0.5}$	1×10^{-2}	10^{-5}	0.33
$Ge_{1.7}Cr_{0.3}$	1.1×10^{-2}	10^{-5}	0.37

虽然 Nasicon 结构的锂离子导电陶瓷有较高的离子电导率以及离子迁移数，但它们的不足之处是分解电压较低，如含 Ti 系列的化合物通常为 2 V 左右，而含 Ge 的系列则只有 1 V 左右，这在很大程度上限制了它们的实际应用。

3.1.3 玻璃陶瓷材料

玻璃陶瓷就是玻璃和陶瓷的复合材料体系，玻璃及玻璃陶瓷固体电解质的研究在近 10 年取得了很大的进展。玻璃陶瓷最常用的制备方法就是从熔融的玻璃中通过控制结晶而得到，与晶态电解质相比，玻璃材料具有很多优点，对于快离子导体而言主要是：①组成变化范围宽，能得到离子电导率高的材料；②玻璃态材料基本上各向同性，因此离子扩散的通道也是各向同性，粒子间的扩散通道连接比晶态材料容易；③玻璃材料的界面电阻小。而对玻璃陶瓷电解质来说，它不仅具有陶瓷电解质化学稳定性与易于处理的优点，而且还具有玻璃电解质离子电导率高、界面电阻小、致密性好的优点，还有一个显著的特点是它可以加工成所希望的尺寸和形状。

在氧化物体系玻璃陶瓷固体电解质中，研究得最多也是具有 Nasicon 结构的体系，并且是在 $LiTi_2(PO_4)_3$ 和 $LiGe_2(PO_4)_3$ 两个具有 Nasicon 结构的化合物的基础上同过离子取代获得的。当用 Al、Ga、In、Cr、Y、Lu、La 等三价离子置换其中的 Ti 或 Ge 时，可以在一定的组成范围内形成拥有 Nasicon 结构的固溶体，其结构由（Ti，Ge）O_6 八面体和 PO_4 四面体组成，八面体与四面体通过顶顶相连而形成三维网络结构，这种结构会产生供锂离子占据的空位和供锂离子迁移的瓶颈。$LiTi_2(PO_4)_3$ 烧结体的室温电导率为 10^{-6} S/cm，当 M^{3+} 离子取代了部分 Ti^{4+} 后，得到 $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$（M=Al，In 等），其电导率会提高 2~3 个数量级。研究发现，组分为 $14Li_2O\cdot9A_{12}O_3\cdot38TiO_2\cdot39P_2O_5$ 的玻璃在 950℃热处理后转变为其主晶相为 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 的玻璃陶瓷，其室温电导率为 1.3×10^{-3} S/cm，颗粒间具有紧密的接触，晶界很少，使得 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 玻璃陶瓷具有高的电导率和低的活化能。$Li_{1+x}M_xGe_{2-x}(PO_4)_3$（M=Al，Cr）玻璃陶瓷的化学稳定性好，室温电导率为 3.5×10^{-5} S/cm，随着 x 的增大，其电导率增加量超过了 4 个数量级，对应于 $x=0.5$ 的组分，其室温电导率达到 4×10^{-4} S/cm 的最大值，相应活化能达到 36 kJ/mol 的最小值，在一个比较宽的温度范围内，其电导率都可以保持在 10^{-4} S/cm 的范围。

由 $2(Li_{1+x}Ti_2Si_xP_{3-x}O_4)\cdot AlPO_4$ 复合体系制备得到的玻璃陶瓷固体电解质中 Si^{4+} 部分取代 P^{5+} 后，这种玻璃陶瓷的主要晶相是 $LiTi_2(PO_4)_3$，在其晶相中 Al^{3+} 与 Si^{4+} 分别部分取代 Ti^{4+} 与 P^{5+}，在这种体系中，随着 x 的增加，在一个宽的组分范围内其室温电导率也会增加，对组分为 $2(Li_{1.4}Ti_2Si_{0.4}P_{2.6}O_4)\cdot AlPO_4$ 的体系其室温电导率达到最大值 1.5×10^{-3} S/cm。

研究 $Li_{1+x}M_x(Ge,Ti)_{2-x}(PO_4)_3$（M=Al，Ga，Cr，Y，Lu，La 等）体系玻璃陶瓷中三价离子对电导率的影响发现，大半径的稀土离子如 Y^{3+}、Gd^{3+}、Dy^{3+}、La^{3+} 等难以进入 $Li(Ge,Ti)_2(PO_4)_3$ 结构中，玻璃组分的室温电导率保持在 3×10^{-12} S/cm，玻璃陶瓷为 8×10^{-9} S/cm，这是由于镧系玻璃陶瓷组分中未知相的形成阻碍了锂离子的迁移所致。

3.2 具有钙钛矿结构的钛酸镧锂及类似结构的锂离子电解质材料

3.2.1 晶体结构

理想的钙钛矿结构 ABO_3 为立方面心密堆积，A 填在立方体的顶角上，B 处于体心中，而 O 位于面心中，已无可供离子迁移的空隙存在。如图 3.6-31，钛酸镧锂中的镧和锂共同占据 A 位置。镧对电导率起着非常关键的作用，一方面高价 La 占据 A 位置并造成部分 A 位置空隙，另一方面半径较大的 La 占据 A 位置有利于形成半径较大的空隙，也就有利于 Li^+ 的迁移。如用半径较小的 Nd^{3+}、Sm^{3+}、Y^{3+} 取代 $La_{1/4}Li_{1/4}TiO_3$ 中的 La^{3+}，晶胞体积缩小，传输 Li^+ 的瓶颈变小，电导率也随之变小。因此，A 位置空隙对锂离子传导起着关键作用。

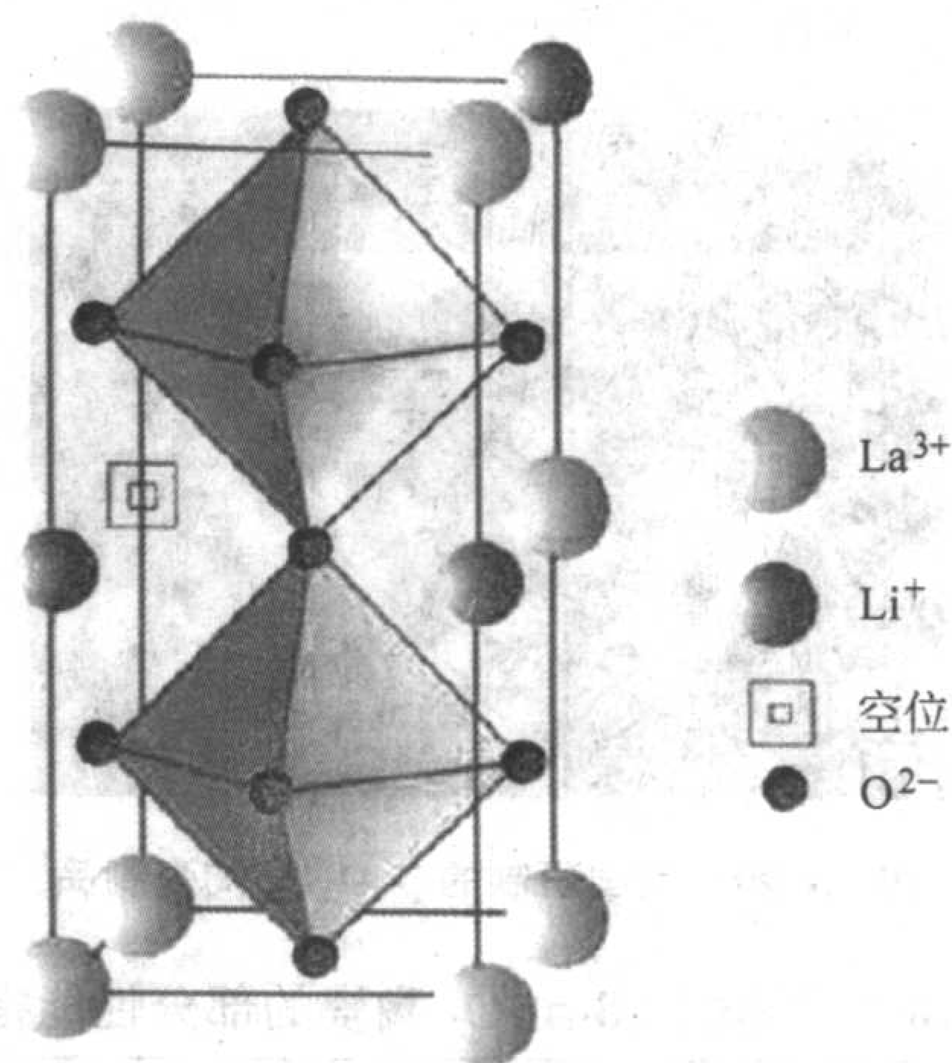


图 3.6-31 $La_{1/2}Li_{1/2}TiO_3$ 的结构示意图

3.2.2 离子导电性

具有钙钛矿结构的 $La_{1/2}Li_{1/2}TiO_3$ 化合物由于其室温电导率高达 10^{-3} S/cm，几乎是目前报道的最高数值，且稳定性很好，引起了人们极大的关注，对其性能及导电机理进行了充分的研究，并合成了类似结构化合物 $Ln_{1/2}Li_{1/2}TiO_3$（Ln=La，Pr，Nd，Sm）、$La_{1/3-x}Li_{3x}NbO_3$、$R_{1/4}Li_{1/4}TaO_3$（R=La，

Nd，Sm，Y）、$(Li_{0.5}La_{0.5})Ti_{1-x}M_xO_3$（M = Sn，Zr，Mn，Ge）、$La_xM_yLi_{1-3x-y}NbO_3$（M = Ag，Na）、$Li_{2x}Sr_{0.5x}M_{0.5-x}Ta_{0.5-x}O_3$（M = Cr，Fe，Co，Ga，In）等。除了具有高的离子电导率外，还对传导的离子有高的选择性，它只能让 Li^+ 通过而不允许 K^+、Na^+ 等半径较大的离子通过，因此可作为锂离子分离器。虽然这类材料的离子电导率高，但与金属锂直接接触时会把 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+}，出现较高的电子电导率，从而限制了其作为固体电解质的应用。

3.2.3 锂离子传导机理

锂离子迁移机理有两种，如图 3.6-32 所示。一种是二维传导机理，即锂离子直接迁移到处于同一层的空隙上；另一种是三维传导机理，即 Li_1（处于 $z=0$）位上的 Li^+ 迁移到 Li_2 位上（处于 $z=1/2$），处于 Li_2 上的锂离子同时迁移到同层的空隙上，这是跨层的协同迁移过程。此外，A 位置空隙大小及 B 位置的离子价态、离子半径大小都会影响锂离子的迁移。B 位置离子半径越大，空隙也越大，也越有利于 Li^+ 的迁移。而 B 位置离子价态越高，对 A 位置势能的弱化越强，也一样越有利于 Li^+ 的迁移。有报道利用不同合成工艺条件制得的具有 A 型立方无序及 B 型六方有序的钛酸镧锂，比较其离子电导率发现。后者电导率（$R_{298\,K} = 6.88 \times 10^{-4}$ S/cm）低于前者（$R_{298\,K} = 1.53 \times 10^{-3}$ S/cm）。因为六方有序是按一层为富镧贫锂贫空隙，另一层贫镧富锂富空隙，如此交替地排列，这样有序地排列将不利于锂离子的传导。在研究 $(Li_{0.5}La_{0.5})Ti_{1-x}M_xO_3$（M = Sn、Zr、Mn、Ge）后发现导电率随 B 位置离子半径增大反而下降，反之成立。分析认为这是由于离子半径的增大使 B 位置的八面体结构畸变而扰乱了离子的传导所致。同时，半径较小的 M 离子部分取代 Ti^{4+} 后，Ti—O 键将加强而 Li—O 键将变弱，有利于离子的迁移。

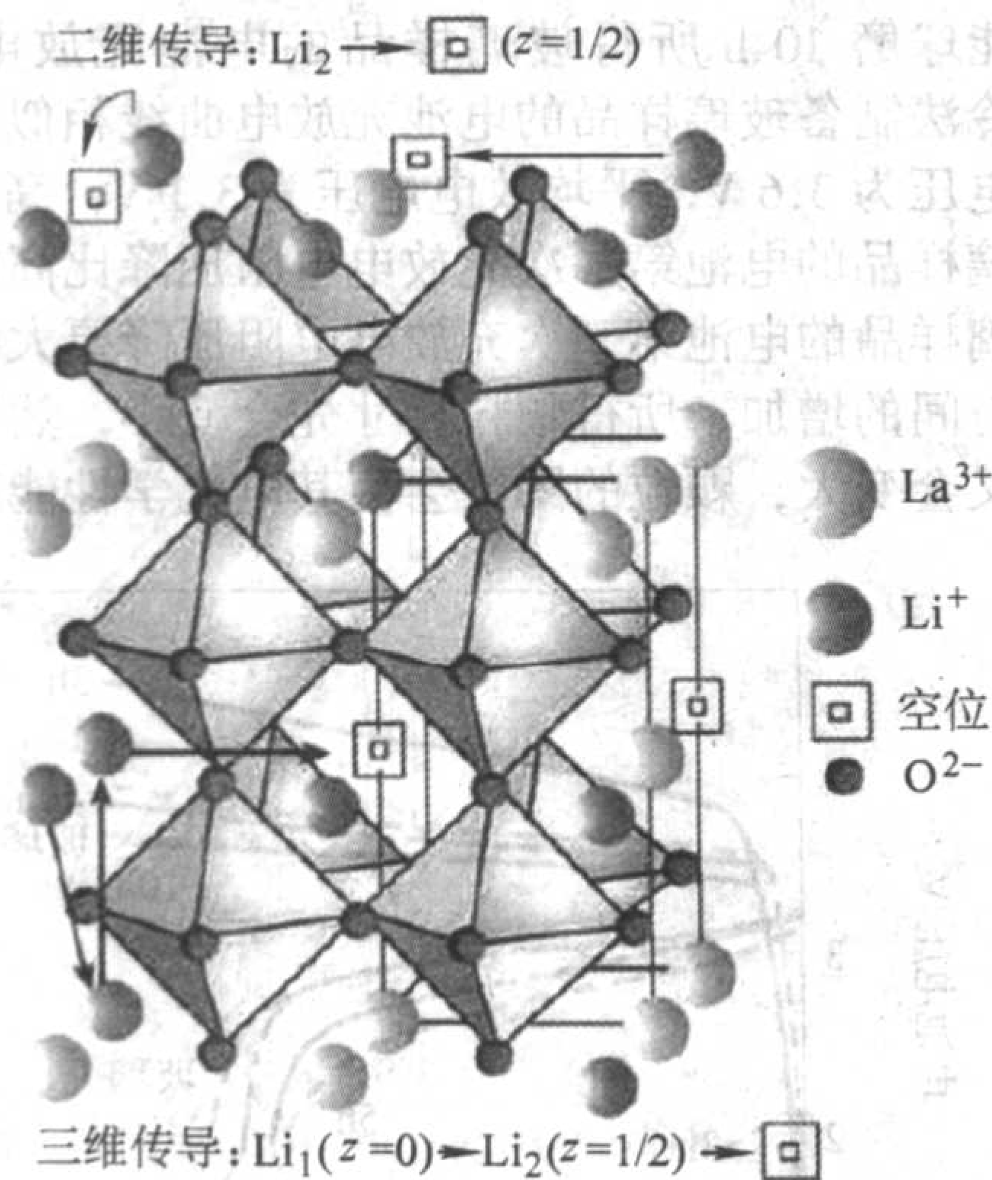


图 3.6-32 $La_{1/2}Li_{1/2}TiO_3$ 的两种迁移机理示意图

3.3 硫化物及氧硫化物玻璃电解质

硫离子半径比氧离子大，可以产生更大的离子传输的通道，同时，硫化物 S^{2-} 的最高价带 $3p^6$ 比氧化物 O^{2-} 的最高价带 $2p^6$ 高，因此非桥接 S^{2-} 比非桥接 O^{2-} 活性大，这就使锂离子硫化物体系玻璃固体电解质离子电导率比锂离子氧化物体系玻璃固体电解质的要高。一些硫化物玻璃体电解质的电导率见表 3.6-9。

表 3.6-9 中所列的硫化物及氧硫化物玻璃电解质中，Li_2S-SiS_2 的热稳定性较高，高能球磨 20 h 后制备得到的 60% Li_2S-40% SiS_2 组分的室温电导率为 1.5×10^{-4} S/cm，玻璃化

表 3.6-9 部分硫化物玻璃体电解质用不同方法制备的产物的电导率

玻璃体	电导率（室温）/S·cm⁻¹ 高能球磨制备的产物	熔化淬火制备的产物
$0.6Li_2S \cdot 0.4SiS_2$	1.5×10^{-4}	5.0×10^{-4}
$0.75Li_2S \cdot 0.25P_2S_5$	2.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}
$0.63Li_2S \cdot 0.37GeS^2$		1.5×10^{-4}
$0.47Li_2S \cdot 0.14Si_2S \cdot 0.09P_2S_5 \cdot 0.30LiI$		2.1×10^{-3}
$0.95(0.6Li_2S \cdot 0.4SiS_2) \cdot 0.05Li_3PO_4$		1.4×10^{-3}
$0.95(0.55Li_2S \cdot 0.45SiS_2) \cdot 0.05(0.55Li_2O \cdot 0.45P_2O_5)$		$\sim 10^{-3}$
$0.95(0.6Li_2S \cdot 0.4SiS_2) \cdot 0.05Li_4SiO_4$	1.1×10^{-4}	大于 10^{-4}

转变温度在 300℃以上，且 SiS_2 的蒸气压低，有利于大工业生产。现在主要的问题是寻找一种有效的掺杂剂，既能提高电导率，又不破坏化学和电化学稳定性，Li_3PO_4 可以很好地满足这些条件。研究发现，由双辊淬冷法制得的 $0.01Li_3PO_4-0.63Li_2S-0.36SiS_2$ 产物的室温电导率为 1.5×10^{-3} S/cm，这是迄今为止发现的锂快离子导体中室温电导率最高的组分之一。应用核磁共振和 X 射线光电子能谱分析其结构，如图 3.6-33 所示，图中画虚线部分的结构单元中的硅原子同时与非桥接 S 及桥接 O 原子相连接（黑的圆点代表 Li^+），这种 SiO_nS_{4-n}（n = 1、2、3）四面体结构单元在晶态材料中从未发现过，表明掺杂 Li_3PO_4 后，在玻璃体形成 Li_2S-SiS_2 结构中部分氧取代了硫，形成 Si—O 键，从而产生只有一个桥接硫原子的硅原子，使玻璃形成网络中的锂离子浓度增加，另外，氧原子选择性地占据玻璃形成网络的桥接位置，而更多硫原子则位于非桥接位置。由于硫的极化率比氧大，降低了锂离子与玻璃形成网络之间的相互作用，由此可以看出，相对晶体而言，玻璃稳定性的提高应该是因为其结构中产生了 SiO_nS_{4-n}（n = 1、2、3）四面体结构单元，与非桥接 S 及桥接 O 原子的同时连接导致了电导率的提高，氧原子占据桥接位置有利于网络结构的稳定。

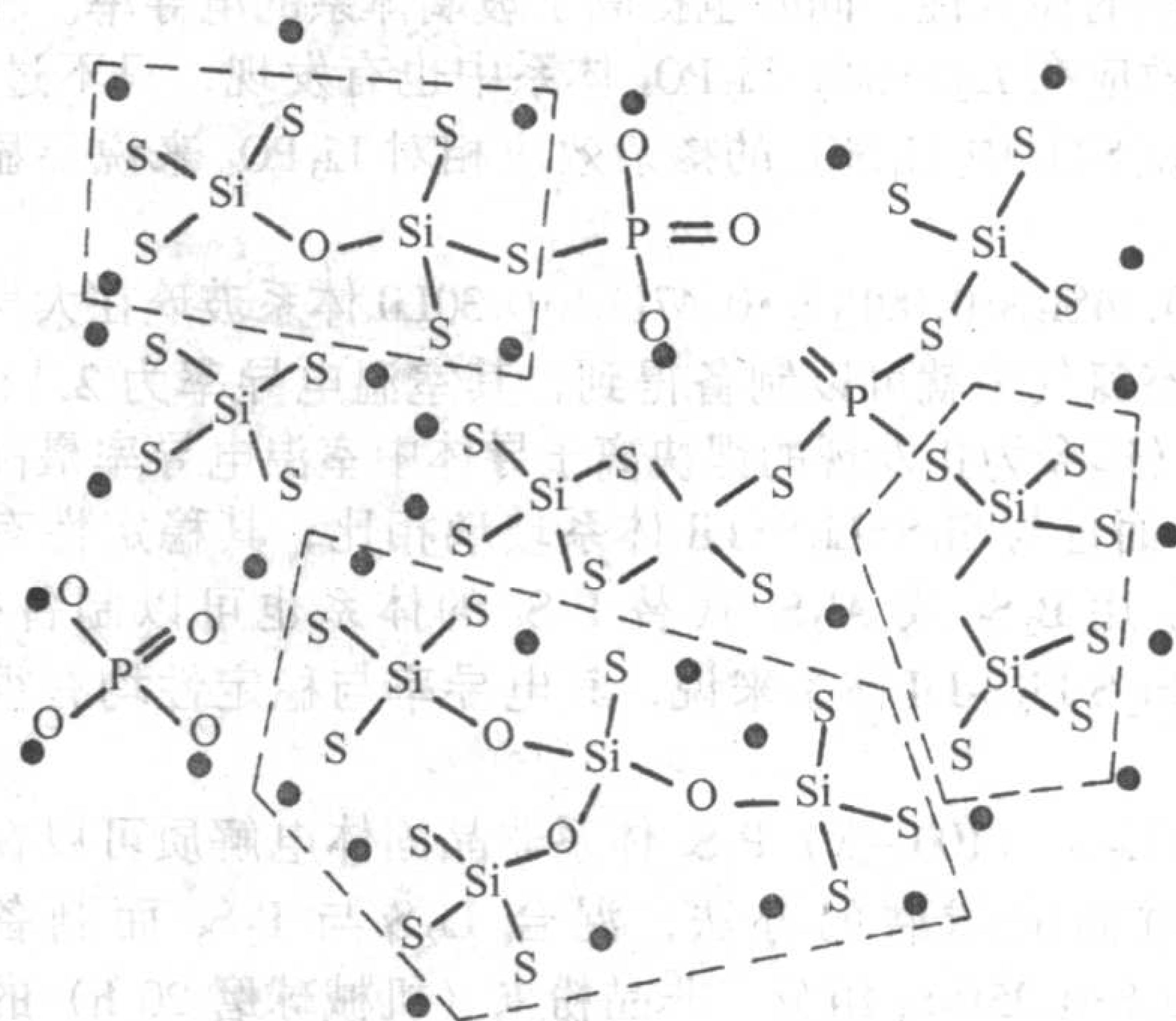


图 3.6-33 Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2 氧硫化物玻璃的结构模型

3.4 氧化物玻璃电解质

氧化物玻璃由网络形成氧化物如 SiO_2、B_2O_3、P_2O_5 和

网络改性氧化物如 LiO_2 组成，氧离子固定在玻璃网络间并以共价键连接，只有锂离子可以迁移，氧化物玻璃电解质的室温离子电导率一般为 10^{-6} S/cm 左右，增加 LiO_2 的含量会导致电导率的提高，而 LiO_2 含量增加到一定程度，则会导致非桥接氧原子增加，它们可以捕获锂离子，降低氧化物的电导率。锂离子的导电性能与材料的缺陷结构也有很大关系，氧化物玻璃电解质的传导通道中存在最小的孔道（亦称为瓶颈），它决定着锂离子的传导速率。研究较多的 Li_2O-P_2O_5-B_2O_3 三元体系玻璃，当锂离子浓度为5%（摩尔分数）时，其瓶颈最大，为 0.055 2 nm，由于该体系中锂离子不是与四个氧原子发生配位，而是三配位，因此实际大小应小于四配位的 0.059 nm，这样锂离子能够通过瓶颈，得到较高的体积电导率，但在实际过程中，总离子电导率包括体积电导率和晶界电导率，而晶界电导率与合成条件及离子大小有关，粒子大小又与锂的加入量有关，同样，对 Li_2O-P_2O_5-B_2O_3 体系玻璃，当锂离子浓度为5%（摩尔分数）时，其室温电导率达到最大值，为 9×10^{-5} S/cm，当锂离子浓度继续增加时，其室温电导率会有所降低。

文献报道的其他氧化物玻璃电解质有 γ-Li_3PO_4 基的固溶体、Li_2O-Li_2SO_4-B_2O_3 体系玻璃、Li_4GeO_4/Li_3VO_4 体系玻璃等，它们的电导率可以达到甚至大于 10^{-5} S/cm，但由于其对大气的化学稳定性差而限制了它们的应用。

3.5 硫化物体系玻璃及玻璃陶瓷电解质

对 $x\%Li_2S\cdot(100-x)\%P_2S_5$ 体系的玻璃，组分为 $75\%Li_2S\cdot25\%P_2S_5$ 玻璃室温电导率为 2.0×10^{-4} S/cm，活化能为 34 kJ/mol，对 $x>80$ 的组分，室温电导率会随着 x 的增加而减少，这可能是由于高能球磨 20 h 后，样品中剩余的 Li_2S 晶相的存在阻碍了锂离子的传导。

对 $(100-x)(0.6Li_2S\cdot0.4SiS_2)\cdot xLi_4SiO_4$ 体系的玻璃，在 $x=5$ 时，组分 T_c（晶化温度）$-T_g$（玻璃化温度）达到最大值，对 $x>5$ 的组分，T_c-T_g 会随着 x 的增加而降低。对这个体系玻璃的核磁共振（NMR）和 X 射线光电子能谱（XPS）研究发现，该玻璃体系的结构单元中包括两个 Si 原子，每一个 Si 原子与三个非桥接 S 原子和一个桥接 O 原子相连，5%（摩尔分数）Li_4SiO_4 的加入在 Li_2S-SiS_2 中产生了更多的硅原子结构单元，包括 SiO_2S_2、SiO_3S、$SiOS_3$、SiS_4 与 SiO_4 四面体，这些结构单元的产生增加了 T_c-T_g，也就提高了玻璃的稳定性，同时也提高了玻璃体系的电导率。相似的掺杂效应在 $Li_2S\cdot SiS_2\cdot Li_3PO_4$ 体系中也有发现，只不过 $Li_2S\cdot SiS_2\cdot Li_4SiO_4$ 中 Li_4SiO_4 的掺杂效应相对 Li_3PO_4 来说要显著一些。

$0.14Si_2S\cdot0.09P_2S_5\cdot0.47Li_2S\cdot0.30LiI$ 体系玻璃在大气压力和液态氮气中就可以制备得到，其室温电导率为 2.1×10^{-3} S/cm（迄今为止发现的锂快离子导体中室温电导率最高的组分），而且与 $Si_2S\cdot Li_2S\cdot LiI$ 体系玻璃相比，其稳定性有很大提高。用 B_2S_3 或 Al_2S_3 代替 P_2S_5 的体系也可以制备得到，相对 Si_2S-Li_2S-LiI 体系来说，其电导率与稳定性均有很大提高。

$xLi_2S\cdot(100-x)P_2S_5$ 体系非晶固体电解质可以在室温下通过高能球磨的办法，混合 Li_2S 与 P_2S_5 而制备。对 $0.75Li_2S\cdot0.25P_2S_5$ 组分，非晶粉末（机械球磨 20 h）的室温电导率为 6×10^{-4} S/cm，差热分析曲线得到产物的晶化温度是 210℃，玻璃转化温度是 190℃，这就使热处理温度大幅度降低了，在 220℃热处理过的 $0.8Li_2S\cdot0.2P_2S_5$ 非晶粉末就制备成了玻璃陶瓷产物，其电导率会因不同的冷却操作而变化，最后得到的玻璃陶瓷样品的室温电导率增加到 10^{-3} S/cm。X 射线衍射研究发现，除了导电相 Li_7PS_6 衍射峰外，还有 Li_3PS_4 与未知晶相的衍射峰，因为在玻璃陶瓷中观察到了更高的电导率，所以可以看出析晶的 Li_7PS_6、Li_3PS_4 晶体比原来玻璃表现出更高的电导率。然而，文献报道 Li_7PS_6 与 Li_3PS_4 烧结体的室温电导率分别为 8×10^{-5} S/cm 与 10^{-7} S/cm，由此可知在热处理过程中，Li_7PS_6 与 Li_3PS_4 发生了相转变，其高的室温导电相在玻璃陶瓷的形成过程中稳定下来了。SEM 研究发现其玻璃陶瓷的颗粒间的接触非常紧密，以至其晶界都无法清楚地分辨，由此可以知道，其非晶粉末在高于玻璃转化温度热处理过程中被软化了，其导电相 Li_7PS_6、Li_3PS_4 与未知晶相的析晶，以及通过软化玻璃相粉末而导致晶界的减少是玻璃陶瓷产物电导率增加的原因。

3.6 锂离子导电的玻璃及玻璃陶瓷固体电解质的应用

3.6.1 全固态锂离子电池

锂离子玻璃导体是一种较好的锂离子二次电池用的固体电解质。Kondo 等报道 Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4 体系玻璃的室温电导率高达 10^{-3} S/cm 以及宽的电化学窗口，而且，应用 Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4 玻璃作为电解质的电池具有好的循环性能，循环过程中没有充放电容量的衰减。通过快速冷却方法制备 Li_2S-SiS_2-Li_xMO_y（$Li_xMO_y=Li_4SiO_4$，Li_4GeO_4 等）玻璃体系，作为固体电解质装配电池后，其电池同样具有好的电化学性能。

应用高能球磨制备的 $(100-x)(0.6Li_2S\cdot0.4SiS_2)\cdot xLi_4SiO_4$ 体系非晶材料作为电解质，$LiCoO_2$ 为正极，In 箔片为负极装配电池。图 3.6-34 显示了不同球磨时间合成的 $95(0.6Li_2S\cdot0.4SiS_2)\cdot5Li_4SiO_4$ 作为固体电解质电池的第一次充放电曲线，用熔化－淬冷方法制备的相同组分的玻璃作为电解质装配电池后的第一次充放电曲线也在图中显示出来了。高能球磨 10 h 所得玻璃样品的电池充放电曲线与熔化－淬冷法制备玻璃样品的电池充放电曲线相似，电池的平均充电电压为 3.6 V，平均放电电压为 3.1 V，高能球磨 40 h 所得玻璃样品的电池第一次充放电电阻压降比高能球磨 10 h 所得玻璃样品的电池第一次充放电电阻压降要大，这表明随着球磨时间的增加，所得颗粒尺寸先会变小，然后由于颗粒的团聚又会变大，颗粒的团聚会使其电化学性能有所下降。

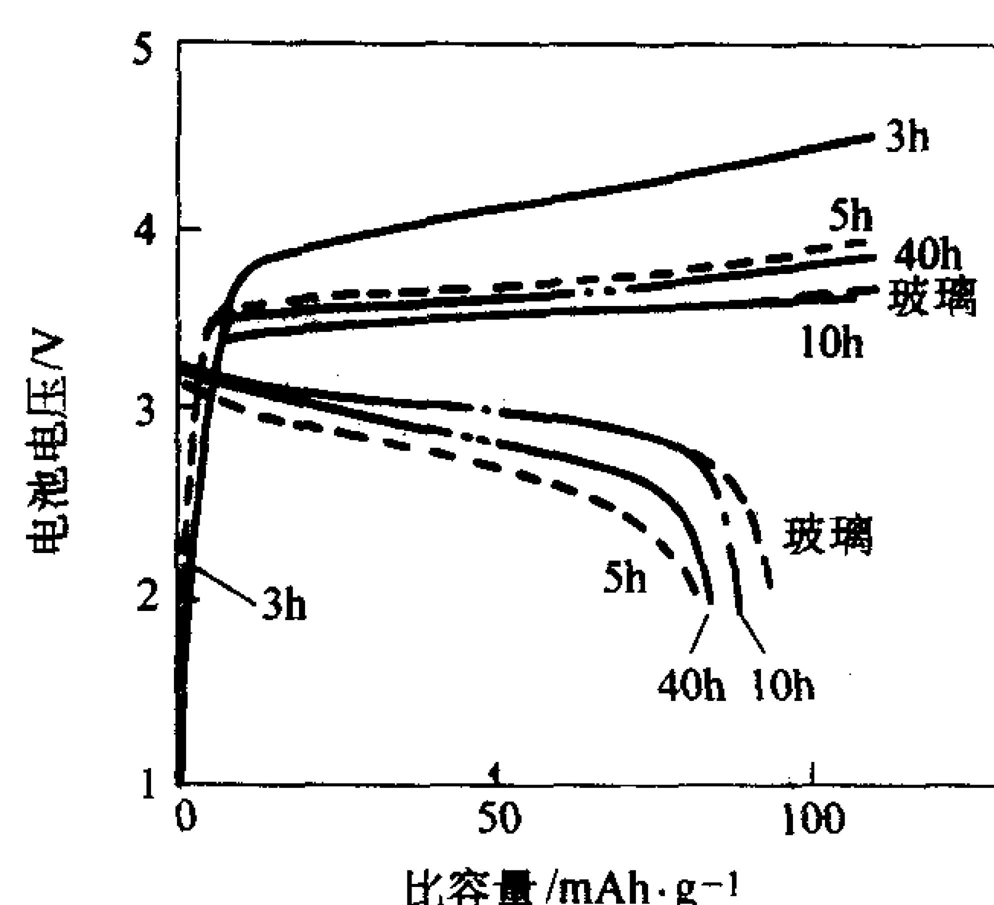


图 3.6-34 $In/95(0.6Li_2S\cdot0.4SiS_2)\cdot5Li_4SiO_4$ /$LiCoO_2$ 电池的充放电曲线

图 3.6-35 为以 $95(0.6Li_2S\cdot0.4SiS_2)\cdot5Li_4SiO_4$ 玻璃体为固体电解质组成的 $In/95(0.6Li_2S\cdot0.4SiS_2)\cdot5Li_4SiO_4/LiCoO_2$ 电池的循环性能，电池在第 1、2 次循环中库仑效率的降低可能是由于不可逆的合金化反应导致的，第 3 次循环后电池的库仑效率变为几乎 100%，这表明电极反应是可逆的，固体电极与固体电解质的界面是稳定的。

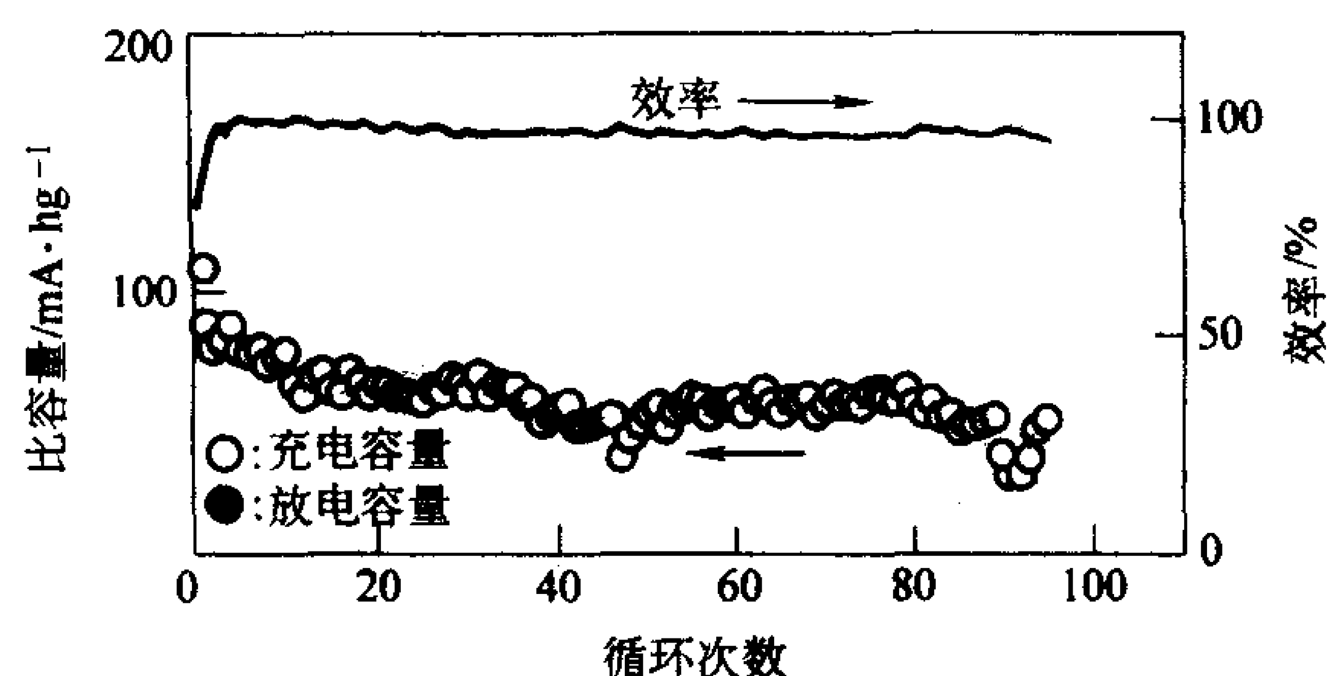


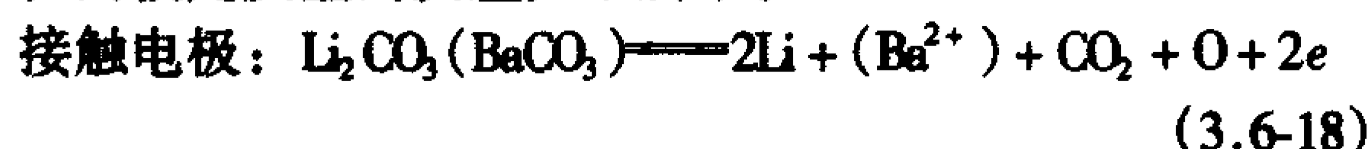
图 3.6-35　In/95 $(0.6Li_2S\cdot0.4SiS_2)\cdot5Li_4SiO_4/LiCoO_2$ 电池的循环性能曲线

对于全固态锂电池而言，界面对电池性能的影响举足轻重。为了减少界面的影响，获得低的电池内阻，可以采用电解质薄膜技术。以 $LiMn_2O_4$ 为正极，Lipon（$Li_3PO_{4-x}N_x$）为固体电解质，V_2O_5 为负极，应用激光磁控溅射技术制备电极及电解质的薄膜，采用恒流充放电和循环伏安技术对全固态薄膜锂电池的研究表明，电池电压在 0.3～3.5 V 的充放电容量为 18 $\mu A\cdot h/cm^2$，循环十分稳定，容量损失小，充放电效率可达 99% 以上，且循环次数达上千次。而且电池组装在真空与空气中操作时，其性能几乎没有什么差别，因此大大降低了成本。

3.6.2　传感器

作为 Nasicon 类固体电解质应用的范例是 CO_2 传感器，制作时在 Nasicon 陶瓷基片的两面采用丝网印刷方法印制出金电极，然后将其切割成一定尺寸的条形芯片，在 Au 网上用 Pt 丝引出电极。再将配比为 $BaCO_3:2Li_2CO_3$ 粉料混合研磨均匀后，覆盖在芯片一侧的 Au 电极上烧结后形成辅助电极，然后将芯片穿入加热丝中焊在管座上形成传感器。电池可表示为：CO_2 + 空气，Au | 碳酸盐 ‖ Nasicon ‖ Au．CO_2 + 空气。

在两极处发生的反应如下所示。



接触电极：$Li_2CO_3(BaCO_3) = 2Li + (Ba^{2+}) + CO_2 + O + 2e$　　(3.6-18)



敏感电极：$2Na^+ + 1/2O_2 + 2e = Na_2O$　　(3.6-19)

当两极表面氧分压相等时，依能斯特方程其电动势为：

$$E = E^{\ominus} + (RT/2F)\ln p_{CO_2} \qquad (3.6\text{-}20)$$

式中，$E^{\ominus}$、R、F 均为常数。可见，输出电势 E 取决于工作温度和 CO_2 分压。工作温度一定时，由测得的电势 E 可求得 CO_2 气体体积分数。

如图 3.6-36 所示，这种传感器响应时间仅数秒钟，对 C_2H_5OH、H_2、CH_4、NH_3、O_2 等多种气体均表现出良好的选择性，因而具有很好的实用价值。

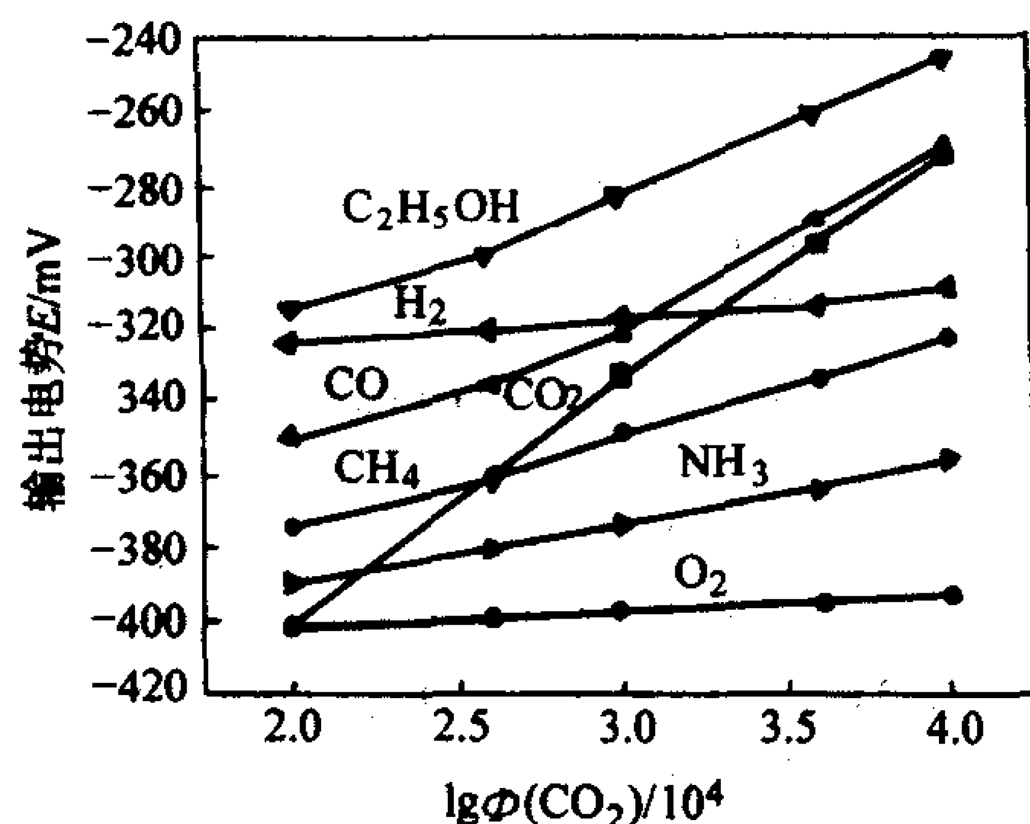


图 3.6-36　气体传感器对各种气体的选择性

4　准液态传导的快离子导体

以上所介绍的几种快离子导体中离子的迁移是借助各种晶体结构中的缺陷实现的，如前所述，它们的温度特性呈 Arrehnius 关系。本节所介绍的是一类借助于结构中的水或其他极性分子实现离子迁移的无机快离子导体材料，典型的材料包括蒙脱石、皂石等层状结构的矿物，沸石等三维通道矿物以及以水合质子或氨置换获得的 β-氧化铝质子导体。这些快离子导体的特点主要是：①良好的室温离子导电性和活化能；②随着温度的升高，分子中可资离子传导的水分子或其他交换的有机溶剂分子脱去或分解，导致离子电导率出现明显的下降；③可迁移离子可以被交换；④分子水分子可以被其他极性无机或有机分子交换。虽然它们主要以粉体的形式被应用，但在固态离子学的发展中具有很重要的作用，而且它们的脱水分解具有可逆性，因此可以通过特殊的技术制成块体材料。本节将详细介绍这类材料。

4.1　阳离子导电的蒙脱石化合物

4.1.1　蒙脱石的化学组成

蒙脱石（montmorllonite，简称 Mont）是天然矿物膨润土的主要成分，作为一种黏土材料已有广泛的应用。蒙脱石亦称微晶高岭石或胶岭石，是含少量碱及碱土金属的含水铝硅酸盐矿物，其化学通式为：$Na_x(H_2O)_4[(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4O_{10})(OH)_2]$。

根据蒙脱石层间可交换阳离子种类、含量将膨润土划分为钠基膨润土（碱性土）、钙基膨润土（碱土性土）和天然漂白土（酸性土）三种。其中钙基膨润土包括钙钠基、钙镁基等膨润土。钙基膨润土和钠基膨润土这两种工业类型矿物是根据矿石的碱性系数划分的。碱性系数（$E_{Na^+}+E_{K^+}$）大于或等于 1 的为钠基膨润土矿，小于 1 的为钙基膨润土矿，天然漂白土则是以交换阳离子为 H^+、Al^{3+} 确定的。

蒙脱石类矿物质同相发育，低价阳离子置换高价阳离子，使结构层产生多余的负电荷，晶层间可交换阳离子补偿了多余的负电荷，保持电中性。由于上述原因，蒙脱石化学成分变化大，表 3.6-10 是有关部门对我国 101 个蒙脱石矿物样品的化学组成分析的结果。

表 3.6-10　101 个蒙脱石样品的化学成分和结构式统计数据

成分	平均值（质量分数）/%	变化范围（质量分数）/%	晶体结构位置		平均值	变化范围
SiO_2	59.488	51.20～65.00	八面体	Al^{3+}	1.492	1.10～2.00
Al_2O_3	21.934	15.20～34.00		Fe^{3+}	0.187	0.00～0.68
Fe_2O_3	3.770	0.00～13.61		Fe^{2+}	0.007	0.00～0.09
FeO	0.197	0.00～1.61		Mg^{2+}	0.354	0.01～0.71
MgO	3.548	0.09～7.38	四面体	Al^{3+}	0.158	0.00～0.66
CaO	1.176	0.00～4.23		Si^{4+}	3.837	3.34～4.00
Na_2O	0.824	0.00～3.74	层间	Ca^{2+}	0.007	0.00～0.49
K_2O	0.342	0.00～1.82		Na^+	0.010	0.00～0.52
TiO_2	0.250	0.00～2.90		K^+	0.004	0.00～0.16
H_2O^+	8.380	5.21～13.75				

4.1.2　蒙脱石的结构

理想的蒙脱石为层状结构，如图 3.6-37 所示，公认的组成为 $SiO_2$66.7%，$Al_2O_3$28.3%，H_2O5%（不包括层间结

构)，实际的结构式为 $(1/2Ca,Na)_{0.7}$ (Al, Mg, Fe)$_4$ (Si, Al)$_8O_{20}$ $(OH)_4 \cdot nH_2O$，晶体学参数为 $a = 0.523$ nm，$b = 0.9$ nm，c 可变，$\alpha = 1.48 \sim 1.61$，$\beta = 1.50 \sim 1.64$，$\gamma = 1.50 \sim 19.64$. 它的空间群位 c3/m，属于单斜晶系，蒙脱石晶体化学特点是类质同相种类多，使之化学成分复杂，变化大。八面体空隙中的 Al^{3+} 常被低价的 Mg^{2+}、Fe^{2+} 置换；四面体空隙中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换，由于低价阳离子替代高价阳离子，使结构层产生多余的负电价。为了保持电中性，在结构层之间，存在较大半径的阳离子 Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 等。这些阳离子是可交换的，因此在层间除了含有一些置换的低价离子，如 Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 等外，还含有适量的极性分子，如水等。

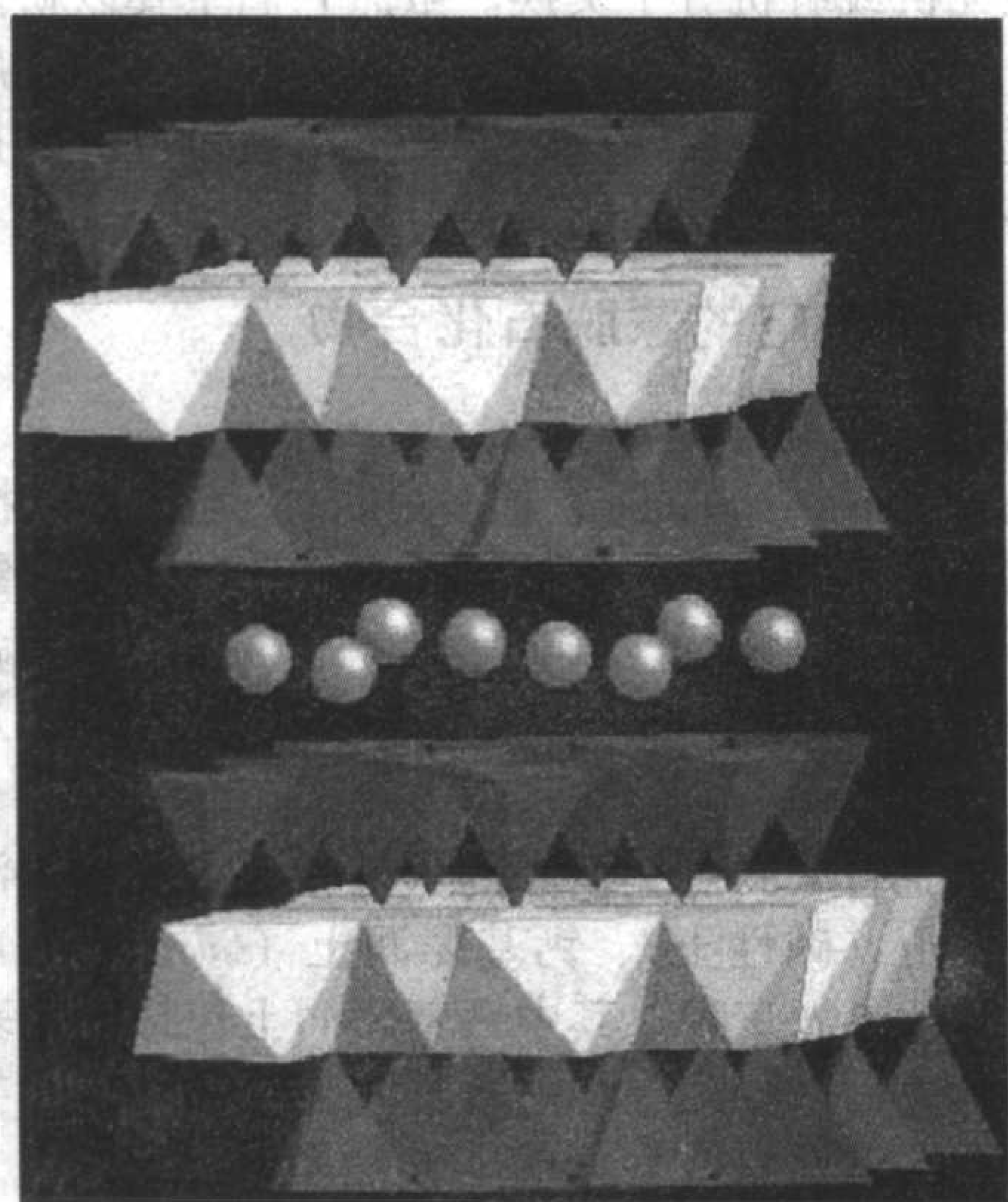


图 3.6-37 蒙脱石的晶体结构示意图

4.1.3 离子导电性与离子置换性能

层间阴离子与水分子可以形成水合离子，并在层间作类似于液体电解质的准液态运动，从而表现出离子导电性。蒙脱石的中间层内的阳离子可以借助于其中的水分子或交换的有机极性分子而呈现较高的常温离子导电性。离子电导率的大小随着含水量的变化而改变，而环境湿度和温度均影响其含水量。经测定，在室温和相对湿度为 70% 时，钠蒙脱石的电导率为 10^{-3} S/cm，Mg 蒙脱石的电导率为 10^{-4} S/cm。表 3.6-11 列出了不同含水量蒙脱石的一价离子 (Na^+) 和二价离子 (Mg^{2+}) 蒙脱石的电导率和活化能，可见离子电导率随着层间水含量的减少而明显减小，但对活化能的影响不明显。一般认为，含层间水的蒙脱石的离子导电是水合质子和阳离子共同传导的结果。

表 3.6-11 不同含水量蒙脱石的电导率和活化能

钠蒙脱石				
层间水量(质量分数)/%	4.00	5.12	6.00	6.36
电导率/S·cm^{-1}	5.3×10^{-4}	5.6×10^{-4}	8.0×10^{-4}	8.4×10^{-4}
活化能/eV	0.175	0.167	0.175	0.164
镁蒙脱石				
层间水量(质量分数)/%	7.98	9.68	11.87	12.37
电导率/S·cm^{-1}	3.9×10^{-5}	5.1×10^{-5}	1.4×10^{-4}	1.4×10^{-4}
活化能/eV	0.284	0.278	0.270	0.275

阳离子交换性是与其离子导电性直接关联的特性：在蒙脱石晶层中的阳离子具有可交换性能，在一定的物理－化学条件下，不仅 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+、K^+ 等可相互交换，而且 H^+、多核金属阳离子（如羟基铝十三聚体）、有机阳离子（如二甲基双十八烷基氯化铵）也可交换层间的阳离子。阳离子交换性是膨润土的重要工艺特性，利用这一特性，进行膨润土的改性，由钙基膨润土改性为钠基膨润土；制取活性白土、锂基膨润土、有机膨润土、柱撑蒙脱石等产品。

4.1.4 蒙脱石的其他特性及其应用

由于蒙脱石的层间阳离子和层间水可被交换，因此它们表现出许多与此相关并具有应用价值的重要特性。

阳离子交换容量和交换阳离子是判断蒙脱石及其膨润土矿质量和划分膨润土矿属型的主要依据。阳离子交换容量是指 pH 值为 7 的条件下所吸附的 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 等阳离子总量。阳离子交换容量的英文名称为 CEC（Cation Exchange Capacity）。CEC 值愈大表示蒙脱石或膨润土的负电量愈大，其水化、膨胀和分散能力愈强；反之，其水化、膨胀和分散能力愈差。目前测定 CEC 的方法分为两大类：一类是定氮蒸馏法，另一类是氯化钡-硫酸法。

蒙脱石能吸附 8～15 倍于自身体积的水量，吸水后体积膨胀，体积能膨胀增大几倍到十几倍。以吸水率和吸水比表示蒙脱石的吸水性。在初始阶段，它随着时间的增长而增长，最后达到饱和。前 10 min 的吸水量和 2 h 的吸水量的百分比称为吸水比。

膨胀性是另一个反映蒙脱石层间作用力的性能，用膨胀容表示，蒙脱石在稀盐酸溶液中膨胀后的容积称为膨胀容。钠基蒙脱石比钙基蒙脱石的膨胀容高；对于膨润土矿物，含蒙脱石愈多，膨胀容愈高。膨胀容是鉴定膨润土矿石属型和估价膨润土质量的技术指标之一。

吸附脱色性是指蒙脱石对各种气体、液体、有机物质的吸附能力，最大吸附量可达 5 倍于它的重量。与蒙脱石或膨润土的比表面积大小有关。

上述特性基本上反映的就是蒙脱石中间层的离子扩散、迁移及水等极性分子的运动特性。蒙脱石的这些特性使得以其为主要组分的膨润土作为黏结剂、吸附剂、催化剂、增稠剂、触变剂、脱色剂等广泛应用于冶金球团，铸造，钻井，化工，食品等 24 个领域 100 多个部门。在铸造型砂、铁矿球团、钻井泥浆等主要领域的消费量约占世界总产量的 75%。我国膨润土主要应用领域的消耗量为：铸造用膨润土 90.41 万吨（占 73.5%），钻井泥浆 8.61 万吨（占 7%），石油化工（包括脱色）用膨润土 7.75 万吨（占 6.3%），铁矿球团用膨润土 3.69 万吨（占 3%），轻工建材、农药和印染等 10.1 万吨（占 8.2%）。

4.1.5 蒙脱石在二次电池中的应用

目前在固态离子学和能源领域除对全固态锂电池进行了大量的研究工作外，对其他离子的全固态电池的研究还很有限。蒙脱石用作二次电池的电解质，首先需要将层间阳离子通过交换进行纯化，如用于 Li、Mg、Zn 等为负极的二次电池的电解质，则需要分别将层间阳离子交换为与之相应的单一离子。由于这些电负性较高的金属离子与水很容易发生反应，因此在用作固体电解质时，往往将层间水置换为有机极性分子。测定结果说明，以有机极性分子交换水分子后，蒙脱石的电导率反而有所增大，但活化能也随之提高。图 3.6-38a 是以 V_2O_5 和 V_6O_{13} 为正极的固态镁、锌电池的放电曲线，其中 a—Mg/V_2O_5，b—Mg/V_6O_{13}，c—Zn/V_6O_{13}，d—Zn/V_2O_5 镁电池的电解质为有机化的 DMF，Mg-蒙脱石在电池的工作过程中将形成 $Mg_xV_2O_5$ 和 $Zn_xV_2O_5$ 的插入化合物。图 3.6-38b 是二硫化物正极的固态电池的典型放电曲线，其中 a—Mg/MoS_2、b—Zn/MoS_2、c—Mg/TiS_2，二硫化物如 MoS_2 和 TiS_2 是锂电池优良的正极材料，均有商品化锂电池，二硫化物的电导率很高，客体离子在其结构层间的扩散率很高，导致锂

电池放电速率高，在离子插入过程中有优良的可逆相变特性，结果表明，二硫化物同样是镁、锌电池良好的正极材料，采用天然矿物 MoS_2，其电子导电性良好，粒子导电和扩散能力也很高，使 Mg^{2+}、Zn^{2+} 在其中有很高的嵌入量和电池高的放电速率。相比之下，钒氧化物的导电性比较差，制作电池需要加入较高含量的导电剂。表 3.6-12 列出了一些典型的二次固体电池的放电性能，由表 3.6-12 可见，以天然 MoS_2 矿物为正极，蒙脱石为固体电解质的全矿物固态电池，可望成为实用的可循环二次电池。

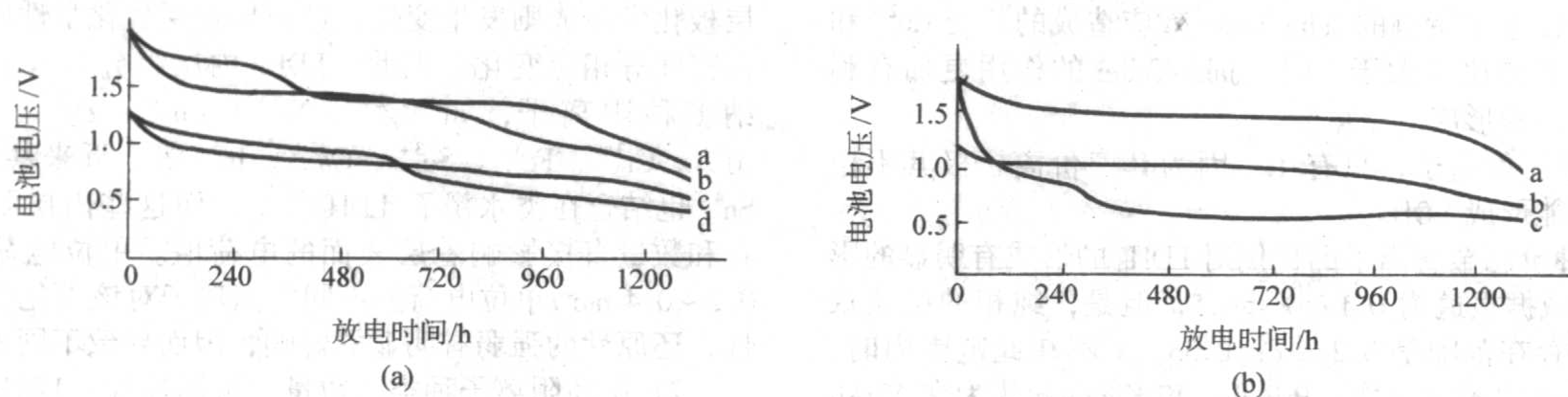


图 3.6-38 二硫化物为正极的固态电池的典型放电曲线

表 3.6-12 典型的二次固态电池的放电性能

电池	开路电压/V	平均放电电流/μA	平均电压/V	截止电压/V	电池容量/mA·h	阴极质量/mg	阴极放电容量/W·h/kg⁻¹
Mg/V_2O_5	2.0	45.5	1.5	1.0	57	200	356
Mg/V_6O_{13}	2.0	45.5	1.5	1.0	54	100	810
Zn/V_6O_{13}	1.45	24.2	0.8	0.5	32	50	507
Mg/MoS_2	2.0	45.5	1.5	1.0	59	100	886
Zn/TiS_2	1.3	30.3	1.0	0.8	37.8	80	472
Mg/TiS_2	1.7	30	1.0	0.5	27.8	60	401

4.2 阴离子导电的层状双氢氧化物

层状双氢氧化物（Layered Double Hydroxides，LDHs），由带正电的金属氢氧化物层和可实现离子导电的层间阴离子以及水分子组成，以前常称为阴离子黏土。由于带正电的金属氢氧化物层是由两种不同价态的金属组成，所以也称为混合金属氢氧化物。这类化合物的结构和水滑石 $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)\cdot 4H_2O$ 晶体结构非常相似，因此，又叫做水滑石或者类水滑石。它们是一类具有层状结构的材料，由于其特殊结构和组成的可调变性使得它们在催化、药物、吸附、环保、化学物质分离等方面获得了广泛的应用。

4.2.1 层状双氢氧化物的基本结构和特点

LDHs 的结构通式一般写为：$[M^{z+}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{\xi+}[A^{m-}_{\xi/m}\cdot nH_2O]$。

标记为：$M^{II}M^{III}-A$ 或者 $M^{II}M^{III}-LDHs$。其中当 $z=2$，M^{II} 对应二价金属阳离子，如 Mg^{2+}、Ca^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+} 等，M^{III} 指三价金属阳离子，如 Al^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Ga^{3+}、In^{3+}、V^{3+}、Mn^{3+} 等，此时 $\xi=x$；当 $z=1$，只对应唯一的一种层状双氢氧化物 $[Li_{0.33}Al_{0.66}(OH)_2]A_{1/m}{}^{m-}\cdot nH_2O$。$A^{m-}$ 为碱性溶液中可稳定存在的阴离子，如：OH^-、CO_3^{2-}、$NO_3{}^-$、SO_4^{2-}、X^-（X = Cl，F，Br，I）、$H_2W_{12}O_{40}{}^{6-}$、$NaP_5W_{30}O_{110}{}^{14-}$、苯甲酸盐等。这类化合物的分子结构与矿物水镁石（brucite）类似，从图 3.6-39 所示的 MgAl-Cl 化合物的分子空间结构示意图可以看出：层上是由二价或者三价的金属氢氧化物 $M(OH)_6$ 所构成的正八面体结构，该八面体通过共边形成带正电荷的层板。很明显，层板由于部分 M^{II} 被 M^{III} 替代而产生正电性。在正电荷层间或者层的边际填充和吸附了各种阴离子以及结晶水分子，这些阴离子中和了正电荷层，使 LDHs 分子呈电中性。

与层状结构相对应，LDHs 的颗粒呈现六方板状的特征，颗粒度通常在数百纳米至几个微米之间。图 3.6-40 是典型的 LDHs 的形貌和粒度分布曲线。

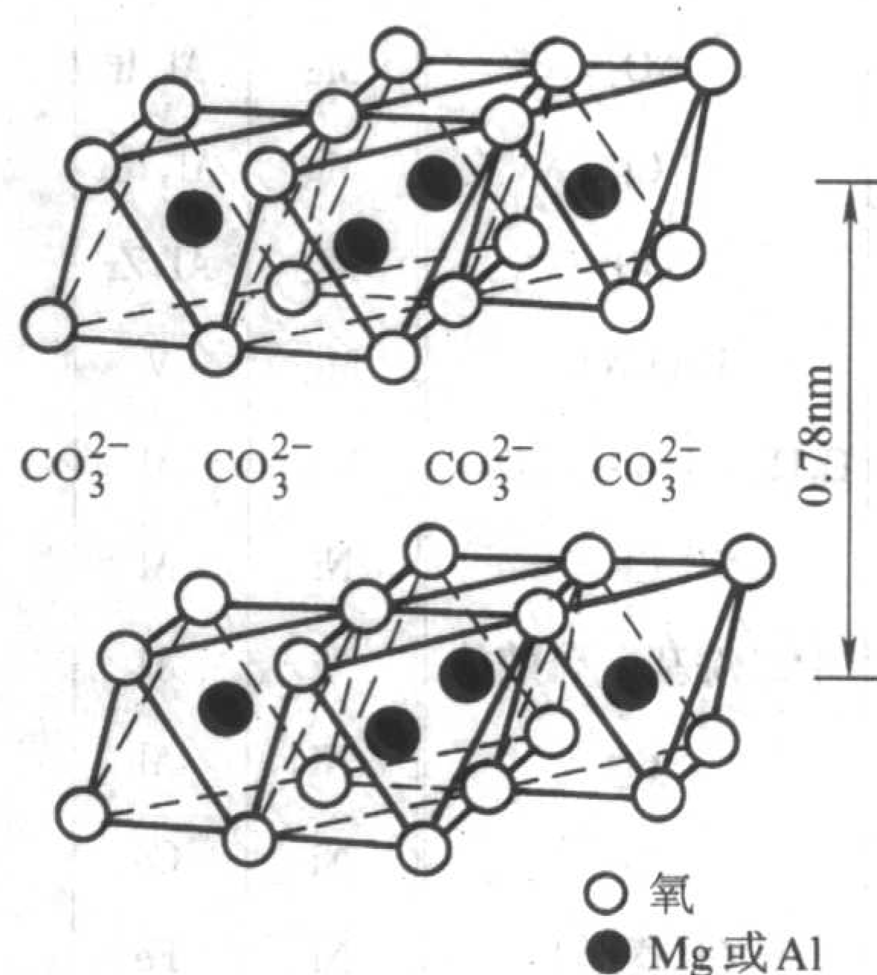


图 3.6-39 LDHs 的空间结构示意图

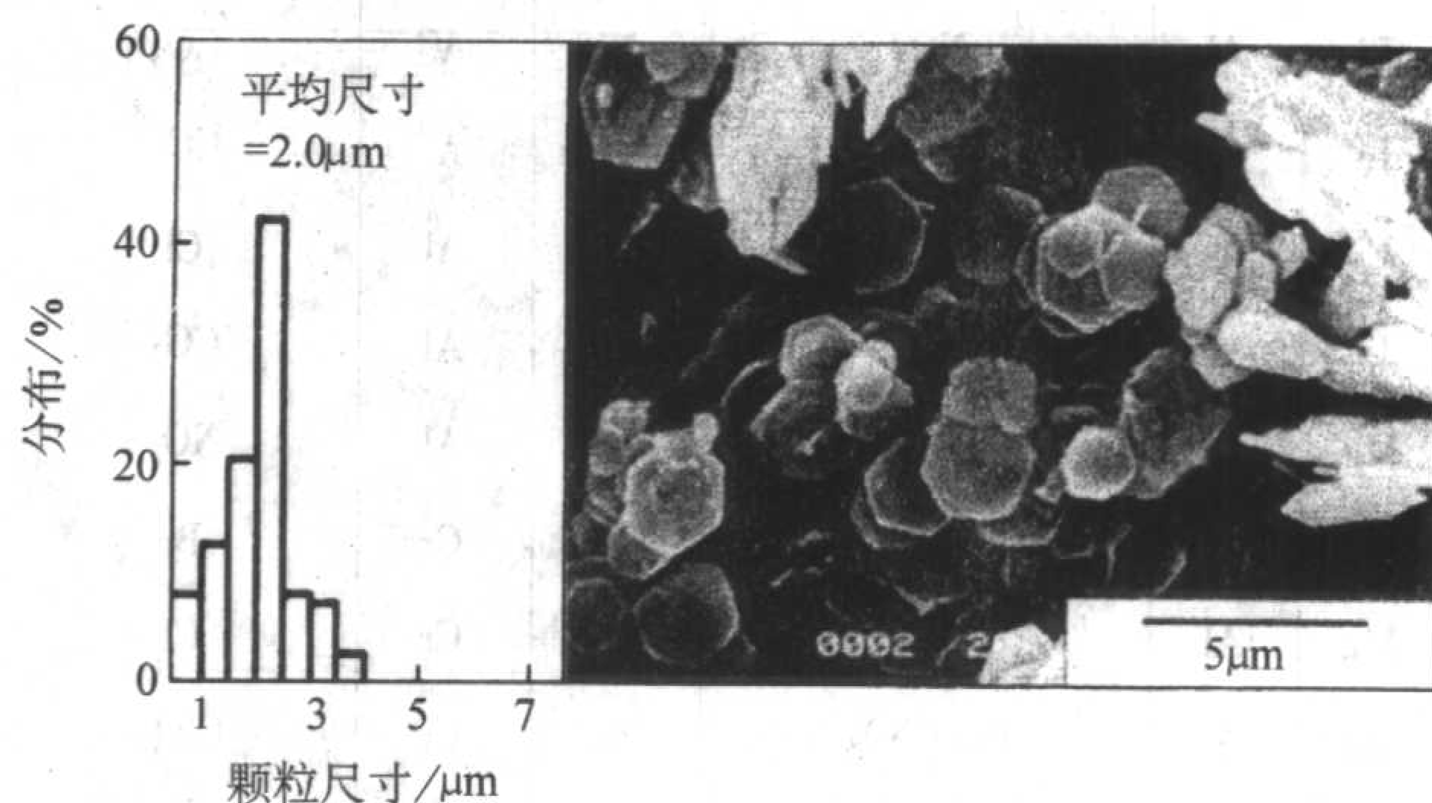


图 3.6-40 典型 LDHs 的形貌和粒度分布曲线

4.2.2 层状双氢氧化物（LDHs）的形成条件

层状双氢氧化物的结构本质是三价离子对二价离子的取代，因此产生多余的正电荷，为了维持电中性，必须有阴离子插入到正电板层中间，这样就形成了特有的层状结构。LDHs 的生成有如下几个必要条件：

1）金属离子的离子半径要求相近，才能在二价金属离子的位置形成取代。例如，典型的 MgAl-LDHs。在二价金属离子中，Be^{2+} 由于半径太小而不能形成八面体配位，Ba^{2+} 离子半径太大也不能配位。

2）在二价金属中 Cu 只能和其他二价金属离子一起形成 LDHs，这是由于它特有的 Jahn-Teller 效应造成的。当 Cu^{2+} 和其他二价离子的比例大于 1 时，Jahn-Teller 的作用更加有利于畸变八面体的形成。

3）对于三价离子，只有 Ti。因为其三价离子极其不稳定，所以不能形成 LDHs。

4）两种价态金属离子的比例对 LDHs 的形成有明显的影响。x 的值域据报道为 $0.1 \leqslant x \leqslant 0.5$，但是，纯相的层状双氢氧化物的存在范围是 $0.2 \leqslant x \leqslant 0.33$。$x$ 不在此范围内时，会得到不同结构的化合物。Brindley 和 Kikkawa 认为在 MgAl-LDH 中，过高的 x 意味着 Al 八面体数量的增加，因此导致了 Al $(OH)_3$ 的形成；相反，如果 x 过小，那么在层间含 Mg 八面体的数量就会增加，导致 Mg $(OH)_2$ 的产生。

已经报道的 LDHs 见表 3.6-13。

表 3.6-13 已经报道的 LDHs

M_{II}	M_{III}	中间层阴离子	M_{II}	M_{III}	中间层阴离子
Ca	Al	CO_3	Mg	Al, Fe	CO_3
Ca	Al	NO_3	Mg, Pd	Al	CO_3
Ca	Al	OH	Mg, Pt	Al	CO_3
Cd	Al	CO_3	Mg	Al, Rh	CO_3
Cd	Al	NO_3	Mg	Al, Ir	CO_3
Co	Al	Cl	Mg	Al, Ru	CO_3
Co	Al	OH	Mg	Al, Zr	CO_3
Cu	Al	$[Fe(CN)_6]$	Mg	V	CO_3
Cu	Cr	$C_6H_4-1,4-(CO_2)_2$	Mn	Al	Cl
Cu	Cr	Cl	Ni	Al	Cl
Cu	Cr	十二烷基-硫酸盐	Ni	Al	CO_3
Li	Al	Br	Ni	Al	NO_3
Li	Al	Cl	Ni	Co	CO_3
Li	Al	Cl(菱形)	Ni	Fe	CO_3
Li	Al	CO_3	Ni	Fe	SO_4
Li	Al	NO_3	Ni	V	CO_3
Li	Al	OH	Ni, Cu	Al	CO_3
Li	Al	$SiO(OH)_3$	Zn	Al	Cl
Li	Al	SO_4	Zn	Al	CO_3
Mg	Al	Cl	Zn	Al	NO_3
Mg	Al	ClO_4	Zn	Cr	Br
Mg	Al	CO_3	Zn	Cr	Cl
Mg	Al	$Fe(CN)_6$	Zn	Cr	ClO_4
Mg	Al	NO_3	Zn	Cr	F
Mg	Al	$SiO(OH)_3$	Zn	Cr	HPO_4
Mg	Cr	CO_3	Zn	Cr	I
Mg	Cr	$Fe(CN)_6$	Zn	Cr	NO_3
Mg	Cr	草酸盐	Zn	Cr	SO_4
Mg	Fe	CO_3	Zn	Cr	$n\text{-}CaH_{2a+1}SO_4$

4.2.3 层状双氢氧化物的可调控性

综上 LDHs 的结构和组成的特点，该化合物呈现出多方面的可调控性。

1）层板化学组成的可调控性 纳米 LDHs 的层板化学组成可根据应用需要进行调整。在一定范围内调整原料配比，层板化学组成则发生变化，进而导致层板化学性质、层板电荷密度等相应变化。因此，LDHs 内层组分具有多样性可容纳多种阳离子，如 Mg^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+} 以及 Al^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Sc^{3+}、Ga^{3+}、In^{3+} 等。近来甚至有 Zr^{4+}、Sn^{4+} 也结合在类水滑石 LDH 层中，而这些内层阳离子的存在和数量直接影响着层表面的电荷值。单位电荷面积约为 $0.2 \sim 0.4\ nm^2$/单位电荷。不同的阳离子对该类化合物的酸碱性、还原性的强弱有明显的影响，因而导致不同的性能。

2）层间阴离子种类及数量的可调控性 LDHs 的层间阴离子具有可交换性，层间水分子也有可移动性。而且阴离子和水分子被交换或者驱除后不破坏 LDHs 的层状结构。这个特点决定了可以对这类化合物进行层间的改性。根据应用需要，利用主体层板的分子识别能力，采用插层或离子交换的方式进行超分子组装，可改变其层间离子种类及数量，进而使纳米 LDHs 的整体性能发生较大幅度变化，使得该化合物在许多领域具有潜在的应用价值。

层状双氢氧化物是唯一的一种可进行插层反应的带正电荷的层状材料。它的层间间距一般在纳米尺寸范围内，因此它不仅可以实现有机或者无机阴离子的层间嵌入，也可以实现高分子的层间嵌入，进行高分子嵌入改性。

3）晶粒尺寸及其分布的可调控性 控制纳米 LDHs 的合成条件，可在 20～60 nm 范围内精准调整晶粒尺寸，同时使晶粒尺寸分布窄化，达到均匀分散。

充分利用以上各可调控因素，可制备得到具有如下特征的层状结构纳米材料。

① 多功能性 不同客体插入纳米 LDHs 层间后，可组装得到具有不同性能的纳米层柱材料，可广泛应用于合成材料、建筑材料、石油化工、涂料、农药及军工等行业。

② 低表面能 层状纳米材料因纳米 LDHs 层状结构的特殊性，表现出较低的表面能，在实际应用时易于均匀分散，不易聚集。

③ 几何结构效应 LDHs 层状材料的主体二维层板结构及纳米尺寸，使其在应用时表现出独特的性能。因主体层板间的弱相互作用在外力条件下极易被打破，应用于涂料时表现出优异的触变性能；层状材料主体层板剥离后，可以以纳米尺寸均匀分散至合成材料本体，这一特点在薄膜类产品中可得到充分体现，其结果是使复合膜的力学性能大幅度提高，同时具备对小分子迁移的阻隔能力；控制制备条件，可使层状材料具备规整的介孔结构（10～50 nm），其在作为催化剂时，表现出对反应物、中间产物和产物的优异择形性能。

4）结构记忆效应 纳米 LDHs 具有独特的"记忆效应"，即经一定途径改变其结构后，在一定条件下又可逆地恢复至原有结构。利用这一特点，可在纳米 LDHs 层间插入满足设计要求的客体、进而组装得到所需的功能性层柱纳米材料；又可将组装得到的功能性层柱纳米材料置于某种有利于结构恢复的环境中，在外界条件的促进下，使其定时、定量释放出层间客体。如层柱型除草剂，便可在富含水、空气（主要利用其中的 CO_2）的条件下，按作物生长要求缓慢释放除草剂，以避免除草剂流失所产生的污染及药害。

5）离子导电性与层间离子的可置换性 研究表明，LDHs 是一类在常温附近呈现很高离子电导率的化合物，与蒙脱石类化合物不同，其中间层内的可迁移离子为阴离子。表 3.6-14 是含不同阴离子的 $[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot nH_2O$ 在 17℃时的离子电导率。

表 3.6-14　$[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot nH_2O$ 类化合物 17℃时的离子电导率

X^-	n (±0.1)	σ/S·cm^{-1}	
		压制合金粉	压制膏面
F^-	2.7	7×10^{-6}	$6\times10^{-5}-8\times10^{-4}$
Cl^-	2.9	3×10^{-4}	$5\times10^{-4}-1\times10^{-3}$
Br^-	1.7	1×10^{-4}	$3\times10^{-4}-1\times10^{-3}$
I^-	2.3	8×10^{-5}	$7\times10^{-5}-1\times10^{-4}$
NO_3^-	3.0	3×10^{-6}	$3\times10^{-4}-5\times10^{-4}$
$1/2CO_3^{2-}$	1.6	5×10^{-5}	$1\times10^{-4}-3\times10^{-4}$
OH^-		6×10^{-4}	

对其他体系的研究得到的结果类似。可见具有较大尺寸的阴离子如 I^- 和 NO_3^-、较高电荷数的阴离子如 CO_3^{2-} 以及极化力很强的小尺寸离子即 F^- 等的电导率均较低，Cl^- 和 Br^- 具有较高的电导率，OH^- 则具有最高的电导率，说明在 LDHs 中间层内离子的迁移借助于水分子运动。由图 3.6-41 和图 3.6-42 可见，LDHs 中的含水量对离子电导率有显著的影响，随着湿度的降低，中间层内的水分子不断减少，电导率即不断降低，在饱和水蒸气条件与部分失水的条件下，离子电导率相差近三个数量级，充分表明了 LDHs 的准液态传导特征。

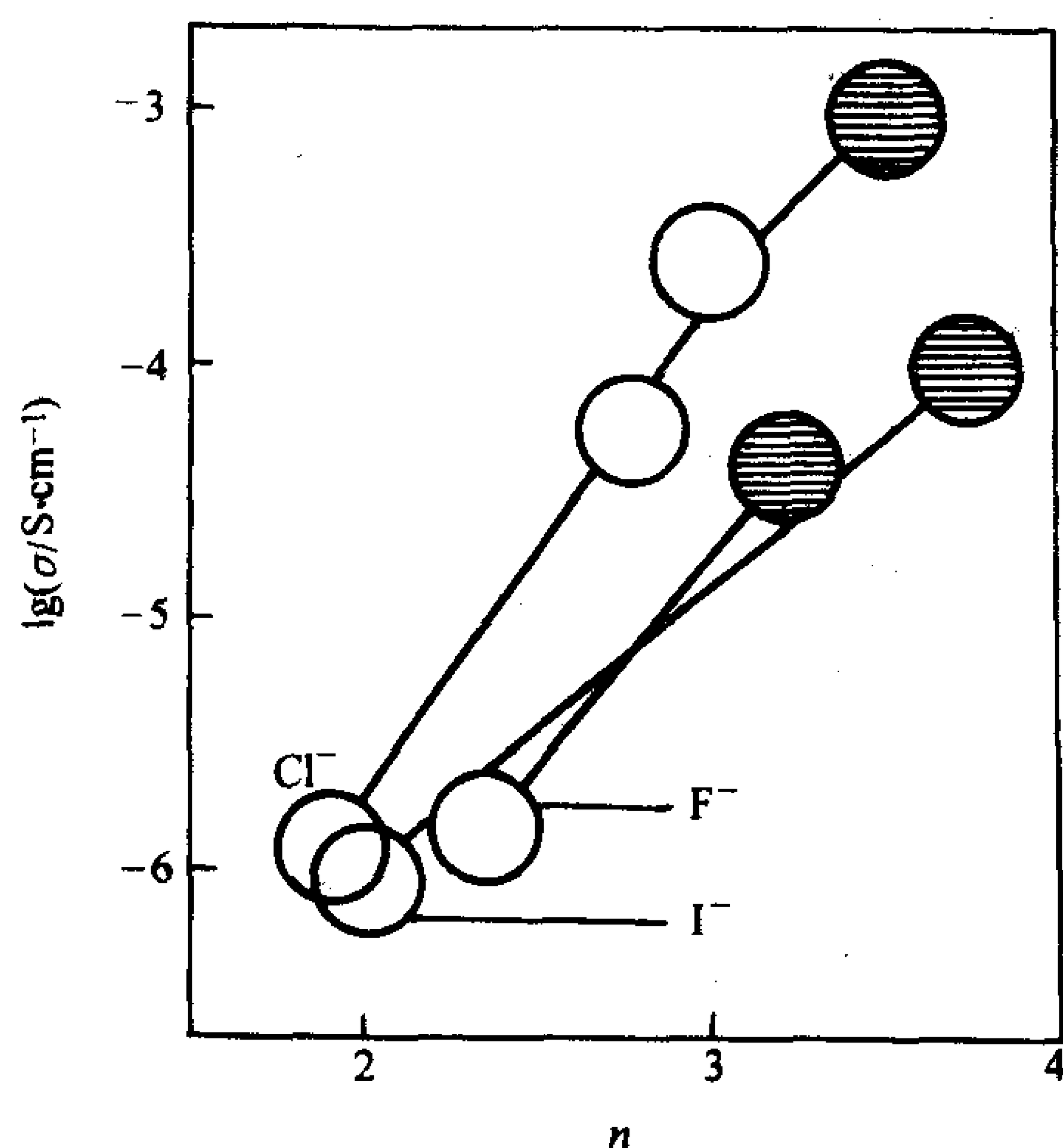


图 3.6-41　水含量 n 对压片 $[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot nH_2O$ 的电导率的影响

阴影标记代表水饱和试样的结果，其他代表 17℃、22℃、50℃试样的结果，接近 10^{-6} S/cm 的对应 50℃试样

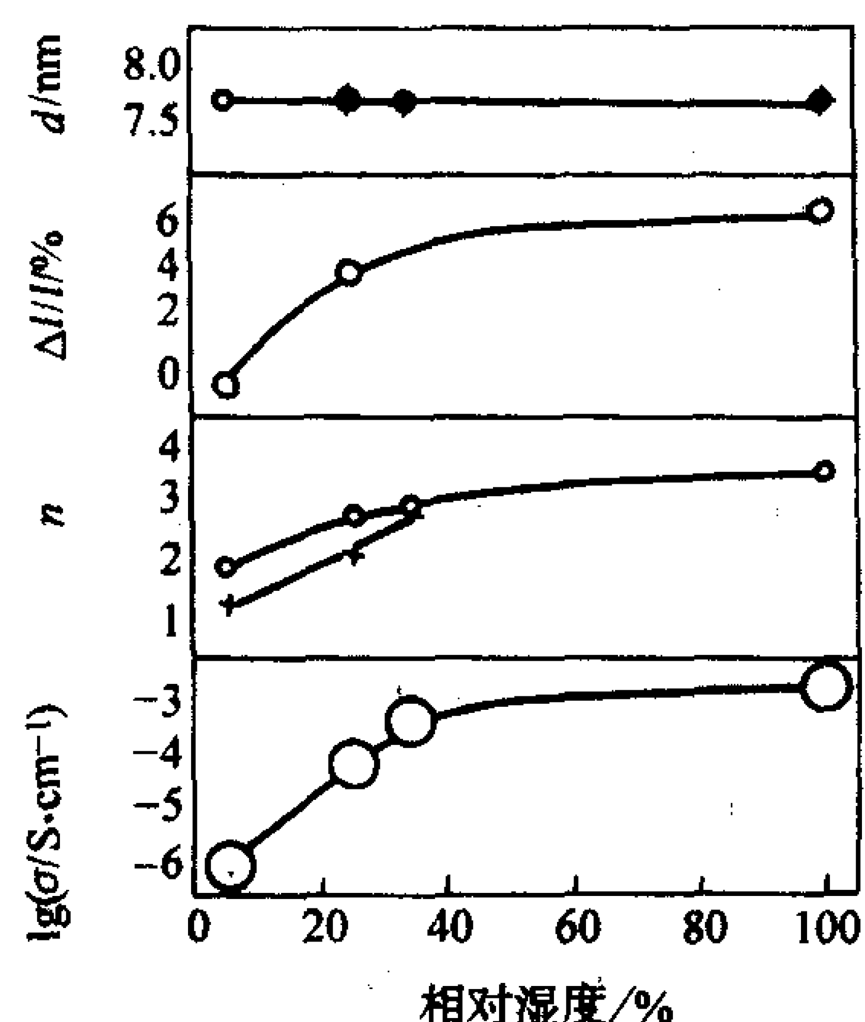
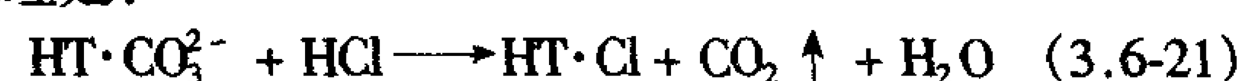


图 3.6-42　相对湿度对 LDHs 的中间层厚度（d）、压片的直径相对变化（$\Delta l/l$）、水含量（n）及电导率的影响

上述不同离子导电性的结果也反映了各种离子与中间层的结合力及其在层内的稳定性，所得到的顺序为 $OH^- < F^- < Cl^- < Br^- < NOS3^- < I^- < CO_3^{2-} < SO_4^{2-}$。离子电导率越大的离子说明其与中间层的结合力越小，也越容易被置换出 LDHs 结构。因此碳酸根离子是非常容易插入到中间层内的阴离子，而在合成其他离子尤其是 OH^- 的 LDHs 时，如果在空气气氛条件下制备，其产物中不可避免地含有相当比例的 CO_3^{2-}，所以直接合成纯的非碳酸根离子的 LDHs 非常困难。

良好的离子导电能力使这类化合物具有强烈的阴离子交换能力，离子交换技术也因此成为这类化合物合成的一种重要方法。但是，由于它们的平衡常数差别不大，离子间交换到一定程度，反应会达到平衡，最终得到的往往是多种阴离子混合的产物。要想通过离子交换得到纯相的 LDHs，按照化学平衡原理，必须不断打破离子交换平衡，从而使得离子交换完全。Bish 等用 0.01 mol 的 HCl、HNO_3、H_2SO_4 溶液和 CO_3^{2-} 交换，得到了多种纯相的 Cl^-、NO^{3-}、SO_4^{2-} 的 LDHs。其反应原理是：



$$HT \cdot CO_3^{2-} + HCl \longrightarrow HT \cdot Cl + CO_2\uparrow + H_2O \quad (3.6\text{-}21)$$

离子交换技术对层状双氢氧化物是一种十分重要的技术。不同的层间阴离子带来不同的物理化学性能使其应用于不同的领域。

综上所述，层状双氢氧化物的制备方法有多种，但其反应本质是金属离子的相互取代。共沉淀技术是实验室最为有效的制备技术，也是一种适合大批量生产的适用技术。其过程受以下几个因素的影响：温度、酸度以及金属离子的比例和体系的浓度。

4.2.4　层状双氢氧化物的应用

LDHs 具有离子交换能力，又有择形吸附和催化性能；同时还具有耐热性、耐辐射性和耐酸碱性。因而成为一种在吸附、离子交换和催化性能以及在光、电、磁等方面都具有巨大潜力和极具诱人前景的新材料。考虑到这些特性，LDHs 纳米复合体系将有可能对已大量应用的其他层状主体纳米复合材料形成强有力的竞争。

（1）催化应用

具有独特晶体结构和催化特性的 LDHs 和其焙烧产物 LDO 可以作为碱性催化剂、氧化还原催化剂以及催化剂载体等广泛应用于多种催化反应中。

由于 LDHs 和 LDO 均存在碱催化中心，因而可以用于碱催化反应，主要被用于烯烃环氧化物聚合、醇醛缩合、烷氧基化反应及酯交换反应等。

LDO 作为碱催化剂在酯交换反应中也获得了应用。长碳链脂肪酸低级醇酯是一种重要的有机中间体。$C_{10}\sim C_{20}$ 脂肪酸甲酯一般是通过酯交换来实现的，LDHs 作为固体碱催化剂在酯交换反应中具有较高的活性。

LDO 具有多孔性、高比表面积和均匀分布的活性中心，及其前驱体 LDHs 的组成可调性能够将具有变价特性的过渡金属定量引入，因此可作为氧化还原催化剂在多种反应中获得应用。如：水煤气变换、硝基苯还原、甲烷化、甲醇或者高级醇缩合等反应中。

另外，LDHs 还可以作为制备杂多酸、聚合金属阳离子等插层 LDHs 的前驱体。其中以同多和杂多阴离子插层 LDHs 最具有独特性能。通常，这类 LDHs 都采用离子交换法制备。此类插层 LDHs 具有可调变的孔道结构及较强的择形催化和酸碱性能等，备受加氢、重整、裂解、缩聚、聚合、费托合成、酯化、氧化反应工业的重视。

（2）离子交换和吸附应用

层板有序排列决定了纳米 LDHs 孔隙结构的特殊性，使之具有较大的内表面积，容易接受客体阴离子，再加之表面

活性中心的作用，使其具有优异的吸附能力。这一特点在酸性污染性气体、香烟焦油的吸附过程中表现得尤为突出。美国 Intercat 公司已经生产出以 LDHs 为主要成分的吸附剂，用于 SO_x 的吸附。

LDHs 的离子交换性能与阴离子交换树脂相似，但比后者交换容量更大，具有耐高温、耐辐射、不老化、密度大、体积大等特点，适合高色度有机废水、含酚废水、金属离子、核废水中放射性离子的交换，可得到显著的环境效益。

(3) 在功能高分子材料及添加剂方面的应用

目前，高分子材料得到迅猛发展，已经广泛应用于交通运输、电子电器等各个领域。LDHs 结构及性能的可设计和可调控性使其在高分子材料中的应用具有诱人前景。

纳米 LDHs 的化学组成决定其对红外线具有显著的吸收效果，而且纳米 LDHs 的层间可插入其他对红外有吸收作用的有机分子，如此组装得到的层柱材料对红外的吸收范围及能力可根据需要进行设计和调整。如合成的聚乙烯（PE）/LDHs 膜的红外吸收性能明显优于 PE/滑石粉膜，而固体粉末在薄膜中的分散性能、薄膜可见光的透过性能、热稳定性及力学性能等均未受到影响。

纳米 LDHs 经煅烧后表现出优异的紫外吸收和屏蔽效果。如 ZnAl-LDHs 焙烧产物具有良好的紫外阻隔性能。随着 ZnAl 摩尔比的提高，ZnAl-LDO 紫外阻隔性能增强。

因纳米 LDHs 特殊的化学组成，比如使用 Ag、Cu、Zn 等具有抗菌性元素制备的 LDHs 纳米粉体，对多种微生物和菌类的生长有显著的抑制作用，用于合成材料及涂料中，可赋予其杀菌防霉功能，并可获得性能优异的自洁材料，如自洁玩具、自洁卫生垫、自洁内墙涂料、防霉冰箱内衬材料等。

纳米 LDHs 的结构中含有相当量的结构水，控制合成条件可使层间具有碳酸根，受热时水和二氧化碳放出，达到阻燃目的；水及二氧化碳释放后，纳米 LDHs 转变为较高比表面积的多孔性固体碱，其对燃烧产生的烟气及有毒酸性气体具有极强的吸附作用；纳米 LDHs 本身不含任何有毒物质，属于安全型阻燃材料；而且还可以在其层间引入自由基捕获剂，进一步增强阻燃效果。大量实验证明，纳米 LDHs 具有优异的阻燃性能，且无毒，可广泛用于合成材料、涂料、油漆等。

(4) 医药方面的应用

纳米 LDHs 的结构和碱性特征，在临床上表现出对胃溃疡很高的治愈率，且副作用小，疗效明显优于传统胃药，目前 LDHs 作为治疗胃病的特效药，在欧洲已迅速实现商品化。除此之外，纳米 LDHs 还可作为其他药物的载体达到缓释目的、补充人体所需的微量元素、作为外伤药剂等。

(5) 固定化酶的应用

提高稳定性是固定化酶工艺推广的关键问题，对于 LDHs 固定化青霉素酰化酶（PGA）的插层组装的研究表明，LDO 的碱强度越高，与 PGA 的作用力就越强，所以在重复使用过程中不会使酶脱落，酶的活性降低较小。

(6) 光学、磁学方面的应用

利用 LDHs 独特的二维层板结构及其结构组成的可调变性和层间阴离子的可交换性，在层间或层板引入在红外探测窗口具有不同发射率的无机离子或有机基团，通过选择层间阴离子控制层间阴离子密度，可使层状材料的红外辐射能力得以精确控制，得到红外辐射能力呈规律性变化或具有明显差异的材料，创制出超高、超低红外辐射率的 LDHs 材料。另外，LDHs 的层间区域还可为具有光活性分子的光化学反应提供一个新的环境。肉桂酸盐插层 MgAl－LDHs 层间的肉桂酸阴离子同时具有光二聚和光异构化作用。

铁氧体是一大类磁性材料，它无论在高频或者低频领域都占有独特的地位，日益受到世界各国的重视。但是，现今的铁氧体在生产工艺上存在反应物活性较差和反应不易完全的缺陷，最终影响到铁氧体的性能。由于 LDHs 的化学组成和结构在微观上具有可调控性和整体均匀性，本身又是二维纳米材料，因此以它为前驱体焙烧后能够得到在微观组成和结构均匀的尖晶石铁氧体，从而使得产物中的磁畴结构单一，大大提高了其磁学性能。已在用 MgFe-LDHs 和 NiFe-LDHs 为前驱体制备磁性材料中进行了成功的尝试。

综上，LDHs 是一种应用范围极其广泛的材料，丰富的组分和结构变化使它在新领域的应用层出不穷。我们利用 LDHs 正电板层组分可调性和热分解产物具有比表面积大、活性高、易于固相反应的特点，深入考察了它们在制备锂离子电池正极层状材料锂－镍－锰－氧和锂－钴－镍－锰－氧两类材料的应用可能性。这项工作开拓了 LDHs 在能源材料领域的应用。

5 高温质子导体

本节中介绍高温质子导体主要是钙钛矿结构（ABO_3）的陶瓷材料。钙钛矿型复合氧化物氢离子导体主要有 $MCeO_3$（M = Sr，Ba）、$MZrO_3$（M = Ca，Sr，Ba）及 $KTaO_3$ 和 $SrTiO_3$ 等基质体系，其中含 Ce 和 Zr 体系的性能较好。通常需要对 Ce 和 Zr 进行部分取代才能获得具有较好导电性的高温质子导体，其化学通式可表示为 $AB_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$，其中 A 主要为 Sr、Ba 等碱土金属，B 主要是 Ce 和 Zr，M 即是掺杂的金属，Ce 系掺杂一般为 Sc、Y、Yb、Nd、Gd 等，而 Zr 系则为 Al、Ga、In、Y、Sc 等。

5.1 ABO_3 型高温质子导体的晶体结构

在所有的 ABO_3 型高温质子导体中，以 $SrCe_{1-x}Yb_xO_{3-\alpha}$ 具有最高的质子电导率，它是由 5% 的 Ce 被 Yb 取代后形成的。没有掺杂的 $SrCeO_3$ 具有正交钙钛矿型结构，其晶格常数为 $a_0 = 0.858\ 4$ nm，$b_0 = 0.601\ 1$ nm，$c_0 = 0.615\ 5$ nm，O^{2-} 和较大的正离子 Sr^{2+}（离子半径为 1.12 nm）按密堆积排列，而较小的正离子 Ce^{4+}（离子半径为 0.92 nm）填充在密堆积的八面体空隙中，这种八面体由 6 个 O^{2-} 形成，Sr^{2+} 的配位数为 12，Ce^{4+} 的配位数为 6，其结构如图 3.6-43 所示。

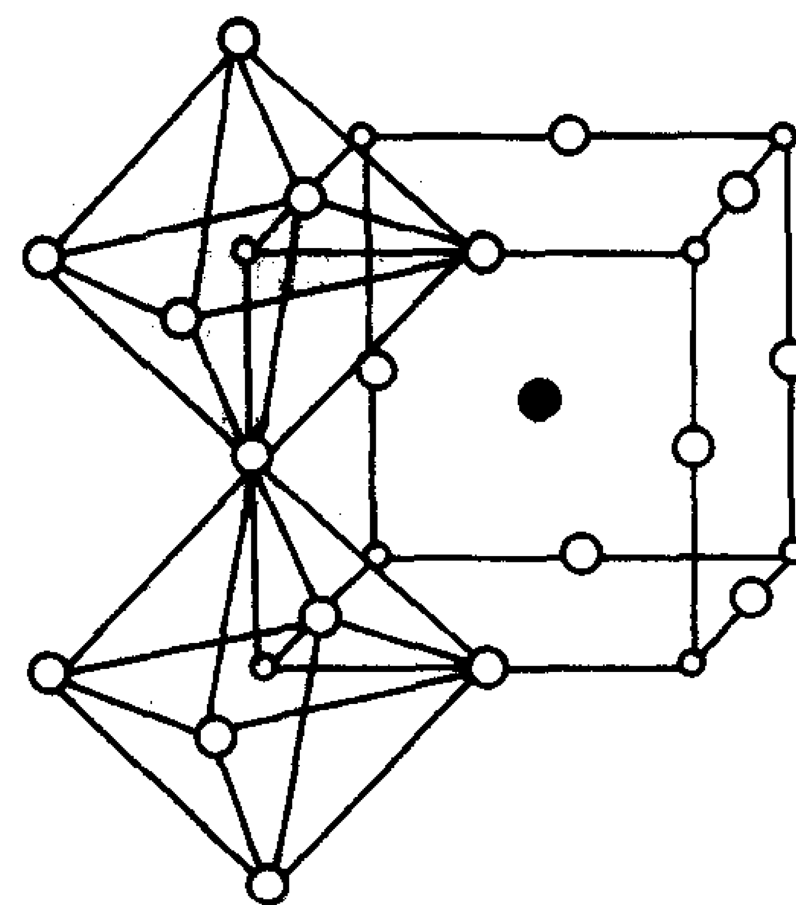
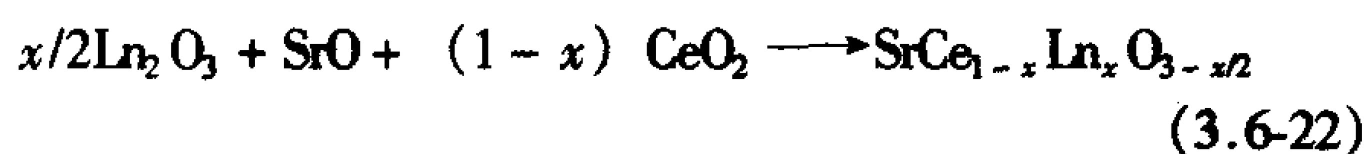


图 3.6-43 $SrCeO_3$ 的钙钛矿型结构
○-氧原子；○-Ce 原子；●-Sr 原子

5.2 缺陷结构与质子导电性

ABO_3 类陶瓷中的质子导电性是由其缺陷结构所决定的，其中的低价金属离子掺杂所产生的电子空穴和氧空位起着至关重要的作用。仍以 $SrCeO_3$ 为例，当用低价金属元素（主要是三价的稀土元素）部分取代其中的 Ce 时，结构中将有部分氧失去而形成氧空位，其缺陷形成的过程可用下式表示。



$$x/2Ln_2O_3 + SrO + (1-x)\ CeO_2 \longrightarrow SrCe_{1-x}Ln_xO_{3-x/2} \quad (3.6\text{-}22)$$

由于结构中存在氧空位，在不同的气氛中可能发生不同的缺陷反应，如：



$$V_O'' + 1/2O_2 \longrightarrow O_O + 2h' \quad (3.6\text{-}23)$$



$$H_2O + 2h' \longrightarrow 2Hi' + 1/2O_2 \quad (3.6\text{-}24)$$



$$H_2 + 2h' \longrightarrow 2Hi' \quad (3.6\text{-}25)$$



$$H_2O + V_O'' \longrightarrow 2Hi' + O_O \quad (3.6\text{-}26)$$

由上可见，钙钛矿型的掺杂 ABO_3 类化合物，在不同的气氛中，可能表现出空穴导电、氧离子导电或是氢离子导电。在潮湿的氢气氛下，将表现为氢离子的导电性。BO_3 材料的离子电导率与基质氧化物、掺杂离子种类和数量有一定关系，大体上，离子电导率的顺序为：$BaCeO_3 > SrCeO_3 > BaZrO_3 > CaZrO_3$。图 3.6-44 比较了几种典型的质子导体在氢气氛下的电导率随温度的变化关系。可见，$BaCeO_3$ 基的电导率最高，$CaZrO_3$ 基的最低。

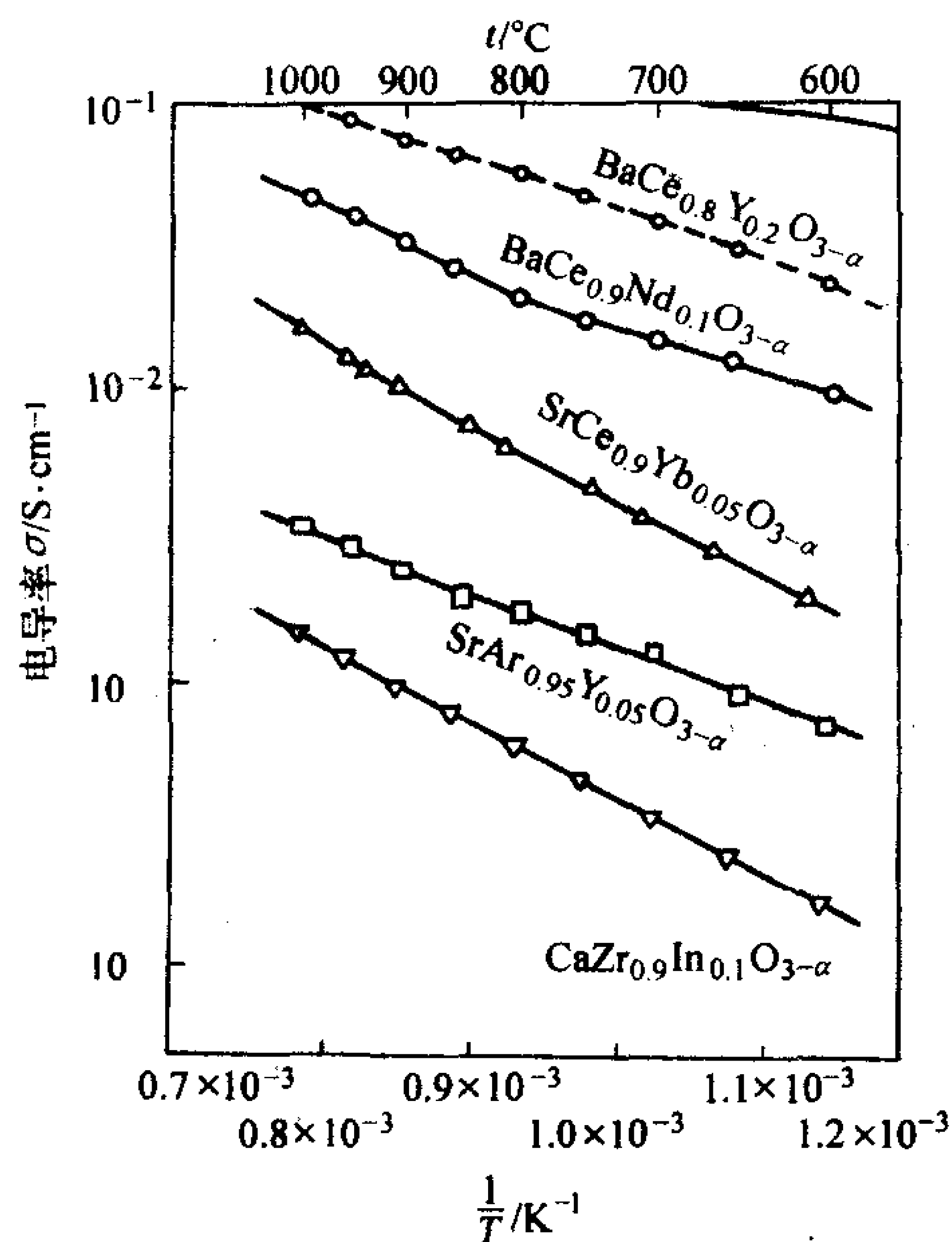


图 3.6-44　几种钙钛矿型质子导体在氢气氛下的电导率随温度的变化关系

由于 $BaCeO_3$ 基质体系在 1 000℃附近几乎转变成纯的氧离子导体，同时 $MCeO_3$ 基质体系在 800℃以下时，因具有与 CO_2 发生反应生成碳酸盐的趋势，导致材料性能下降。$MCeO_3$ 体系在 800℃以上虽是稳定的，但机械强度比稳定氧化锆等体系低得多，且 $SrCeO_3$ 基陶瓷易溶于强酸中，如溶于浓盐酸时将析出氯气。$MZrO_3$ 基质体系的氢离子导电性虽低于 $MCeO_3$ 基质体系，但它们具有可与稳定氧化锆相媲美的化学稳定性和机械强度，且在 800～1 000℃温度范围内，基本上是纯的氢离子导体。

5.3　高温质子导电陶瓷的应用

质子导电的陶瓷有两种基本的参数可以用于质子传导器件，即电动势和电化学迁移。表 3.6-15 列出了质子导体可能的各种应用。

5.3.1　氢传感器

当高温质子导体为电解质的氢浓差电池两边的氢分压不同时，则电池的理论电动势为：

$$E = (RT/2F)\ln[p(H_2)(\text{I})/p(H_2)(\text{II})] \quad (3.6\text{-}27)$$

图 3.6-45 是日本 TYK 公司设计的用于熔融铝的氢分析器并已商业化，超过 150 家工厂和大学将其用于铸造过程中的氢量分析。其中，$CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-x}$ 用作电解质，多孔铂用作电极，含 1%H_2 的 Ar 气用作标准气体，图 3.6-46 就是商业化的氢气分析器现场使用的情况。

表 3.6-15　高温质子导电陶瓷的应用

函数	可应用的现象	器　件
电动势	信号	氢气传感器
		水蒸气传感器
		碳氢化合物传感器
		氘氚同位素传感器
	动力	燃料电池
电化学传导	分离	氢提纯器
		氚循环泵
		氢压调节器
		水蒸气泵
		同位素浓缩器
	电解	制氢用蒸气电解装置
		去硫用 H_2S 电解装置
		电解 HCl 制 Cl_2 电解装置
		去 NO_x 电解装置
		氚循环的电解装置
	反应	有机化合物的氢化合脱氢膜反应器

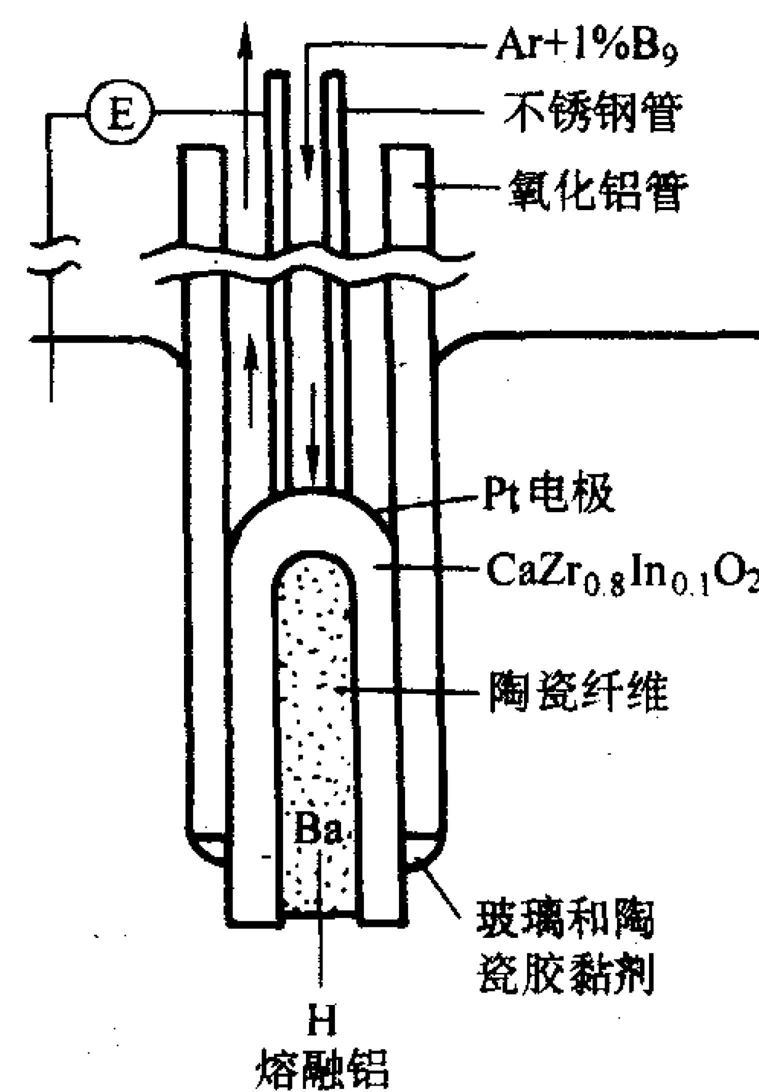


图 3.6-45　用于熔融铝的氢分析器结构示意图

5.3.2　燃料电池

与使用氧离子导体为电解质的氧化物燃料电池（SOFC）相比，使用高温质子导体的 SOFC 具有独到的优势，它不需要进行燃料的循环，因为在燃料电极上没有水产生，不会产生对燃料氢气的稀释作用。以 $SrCe_{1-x}Yb_xO_{3-\alpha}$ 为电解质的实验室规模的氢燃料电池在 800～1 000℃温度范围内得到了稳定的运行。不仅如此，这种燃料电池可以使用乙烷、甲烷等碳氢化合物，硫化氢等化合物为燃料，在零污染发电的同时，还可以获得各种有用的副产品。图 3.6-47 就是基于几种特殊设计的 SOFC。

5.3.3　电解水制氢

与以氧离子导体为电解质的高温电解水制氢不同，以高温质子导体为电解质的高温电解水可直接获得无水的纯氢气，具有明显的优势。以 $SrCe_{1-x}Yb_xO_{3-\alpha}$ 为电解质的电解池，



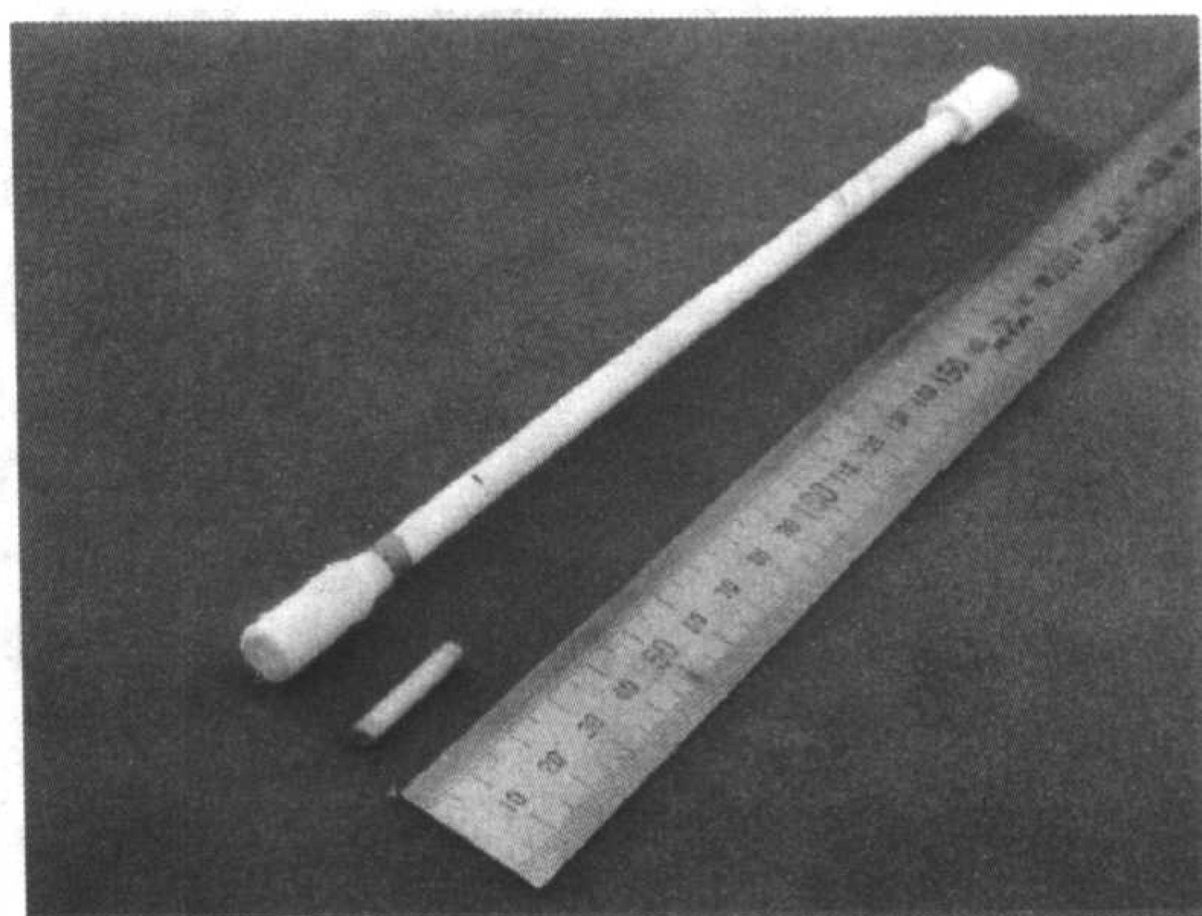
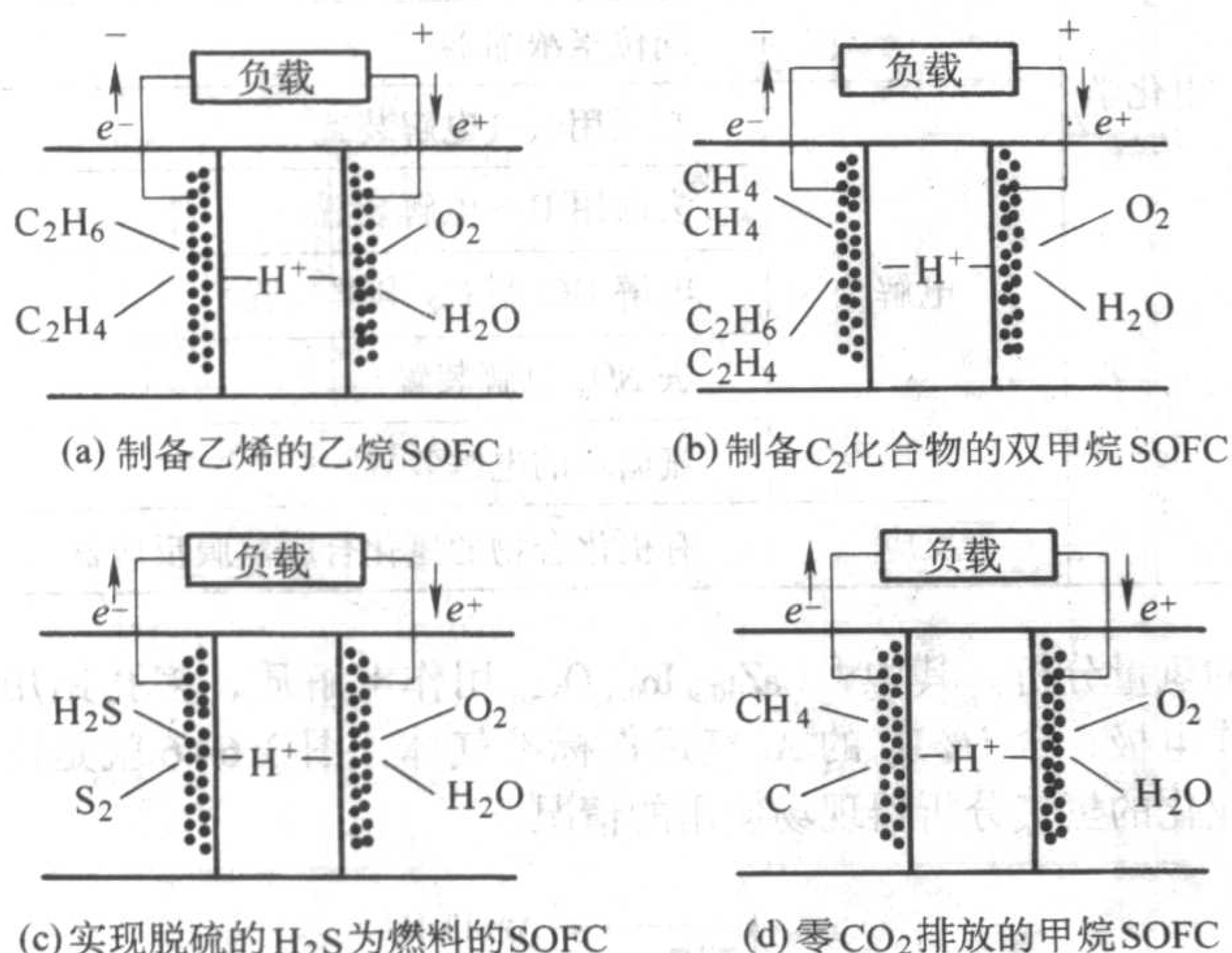


图 3.6-46 TYK 公司已商业化的氢气分析器（操作者背后的仪表）及其敏感元件

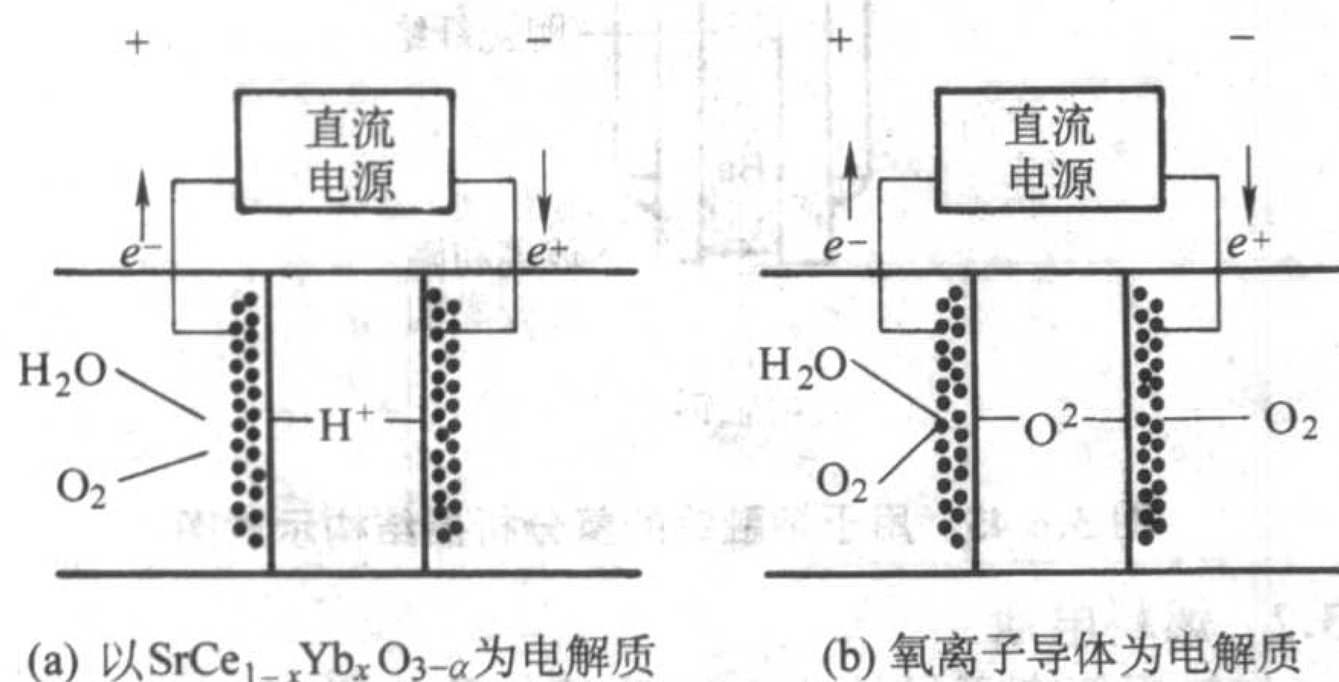


(a) 制备乙烯的乙烷SOFC (b) 制备C_2化合物的双甲烷SOFC

(c) 实现脱硫的H_2S为燃料的SOFC (d) 零CO_2排放的甲烷SOFC

图 3.6-47 几种特殊设计的 SOFC

用常压水蒸气供给阳极，Ar 气侧为阴极，在 600 ~ 1 000℃时进行直流电解水。当电流密度为 0.4 A/cm² 时，工作电压为 0.3 V。电解池的电流效率为 50% ~ 95%。这种电解水的装置尚限于原理性试验。图 3.6-48 表示了两种电解水制氢的原理。



(a) 以$SrCe_{1-x}Yb_xO_{3-\alpha}$为电解质 (b) 氧离子导体为电解质

图 3.6-48 电解水制氢的原理图

6 氧化铈导电陶瓷

随着高温燃料电池的研究不断深入，人们在氧化锆陶瓷氧化物燃料电池向薄膜化发展的同时，正在不断寻找新的氧离子导体，以期在较低的温度下实现较高的氧电子电导率，使 SOFC 的运行温度有效降低。在各种氧化物中，CeO_2 是非常有竞争力的一种氧离子导体。

CeO_2 具有萤石型结构（图 3.6-49），但未掺杂的 CeO_2 本身的电导率很低，600℃时的氧离子电导率仅为 10^{-5} S/cm。并远远低于电子电导。当用二价或三价阳离子取代部分 Ce^{4+} 时，氧离子空位大大增加，相应地氧离子电导占据主导地位，

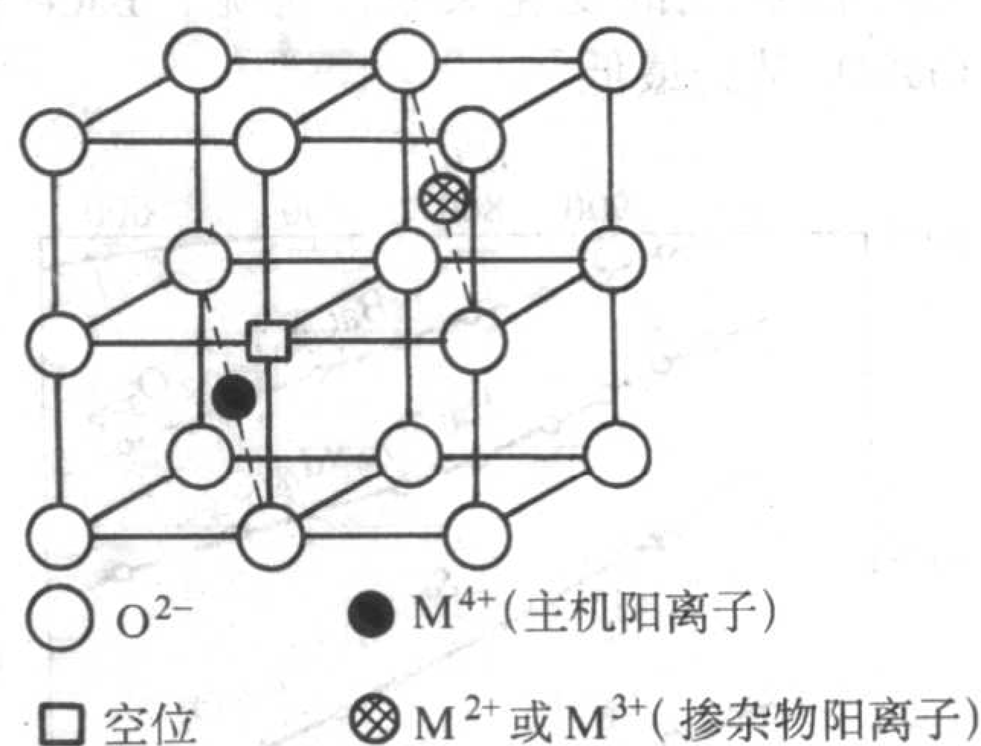


图 3.6-49 含掺杂离子的萤石结构示意图

电子电导则大大减小。

CeO_2 可以和碱土金属氧化物在一定组成范围内形成固溶体，同时引进氧缺位，并提高其电导率。其中以添加 CaO 和 SrO 的效果最佳，CaO 的添加量在 10% ~ 30%（摩尔分数）范围内均具有很好的效果，但 SrO 则只有在添加量为 10%（摩尔分数）时有和 CaO 相似的效果，700℃时电导率接近 10^{-2} S/cm。添加 MgO 和 BaO 则提高不多，但和 YSZ 有相同的数量级。

有关稀土掺杂 CeO_2 的研究报道远较碱土金属为多，因为一方面稀土氧化物的选择余地大，同时稀土氧化物与 CeO_2 形成的固溶体有比较高的电导率。对稀土氧化物掺杂的研究覆盖了大部分稀土氧化物。$(CeO_2)_{0.8}(LnO_{1.5})_{0.2}$（Ln = La，Nd，Sm，Eu，Gd，Y，Ho，Tm，Yb）系列固溶体中，以 Sm_2O_3 和 Gd_2O_3 掺杂的系统在 800℃时具有最高的氧离子电导率。目前文献中所报道的数据之间有一定的差异，分散性较大，可能与不同作者所用的样品制备方法不同有关。一般情况下，离子半径在 0.109 nm 附近时，固溶体的电导率最高。

除了掺杂离子的种类外，掺杂浓度也是影响 CeO_2 电学性能的关键因素。研究发现，当掺杂离子浓度超过一定值即氧空位超过一定量后，离子传输的活化能增加，同时离子电导率下降。最新的报道显示，$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ 系统具有比 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ 更高的中温电导率，500℃时的离子电导率接近 10^{-2} S/cm，表 3.6-16 列出了具有较高导电率的 $CeO_2 - Ln_2O_3$ 固溶体及其电学性能。

CeO_2 基氧离子导体的主要问题是它的离子迁移数较低，存在较高的电子电导。已有报道表明，双掺杂可以有效地降低电子电导，例如，$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ 在 700℃时的特征氧分压（$t_i = 0.5$ 时的氧分压）为 3.55×10^{-14} Pa（3.5×10^{-19} atm），而 $Ce_{0.8}Gd_{0.19}Pr_{0.01}O_{1.90}$ 和 $Ce_{0.8}Gd_{0.19}Sm_{0.01}O_{1.90}$ 的特征氧分压分别为 4.76×10^{-16} Pa（4.7×10^{-21} atm）和 2.63×10^{-16} Pa（2.6×10^{-21} atm），降低了近两个数量级。

表 3.6-16　典型的 CeO_2-Ln_2O_3 固溶体的电学性能

系统	掺杂离子	活化能 /eV	电导率/S·cm⁻¹		
			500℃	600℃	700℃
$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$	Gd^{3+}	0.64	0.009 5	0.025 3	0.054 4
$Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{1.95}$	Sm^{3+}	0.66	0.003 3	0.009 0	0.020 0
$Ce_{0.887}Y_{0.113}O_{1.943\,5}$	Y^{3+}	0.87	0.008 7	0.034 4	0.101 5
$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$	Gd^{3+}	0.78	0.005 3	0.018 0	0.047 0

虽然 CeO_2 基导电陶瓷在高温和低氧分压下易还原并产生电子导电的缺陷，但由于其固有的离子电导率高，故仍是 SOFC 中温固体电解质的有力竞争者。据报道，碱土氧化物掺杂的 CeO_2 固溶体，作为氢－空气燃料电池的固体电解质，在 700～800℃的工作温度下可产生 250～400 mW/cm² 的功率密度，且性能稳定。与 ZrO_2 电解质相比较，若同样达到 0.6 V 和 400 mA/cm² 的电流密度，CeO_2 的工作温度为 700℃，而 ZrO_2 则需要 1 000℃。此外，当电流密度大于 400 mA/cm² 时，CeO_2 电池反而比 ZrO_2 电池有更高的电压。图 3.6-50 比较了 CeO_2 和 ZrO_2 基电解质的固体氧化物燃料电池的导电性能。图 3.6-51 是采用图 3.6-50 对应的电解质制成的管状陶瓷并以

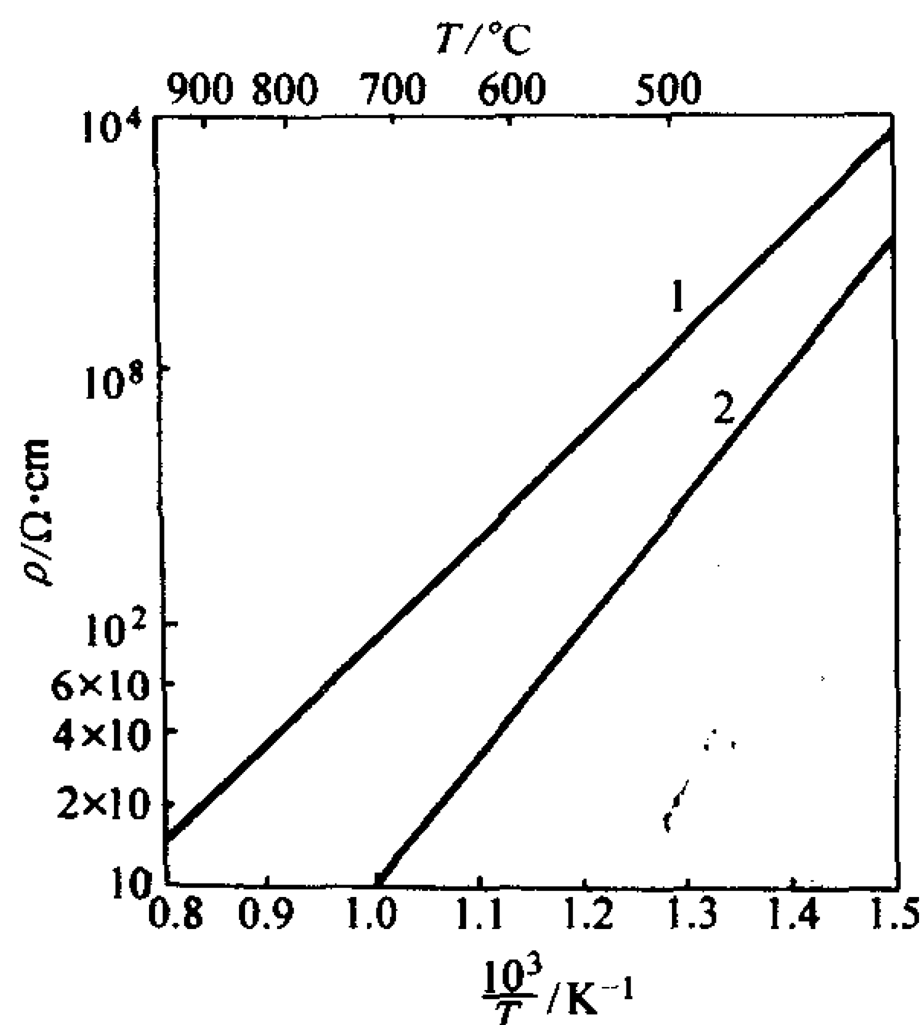


图 3.6-50　CeO_2 和 ZrO_2 基固体电解质的电导性能的比较
1—$(ZrO_2)_{0.9}$ $(Y_2O_3)_{0.1}$；2—$(CeO_2)_2$ $(Gd_2O_3)_{0.4}$ $(MgO)_{0.1}$

H_2-O_2 为电极工作物质的 SOFC 在 723℃时的输出性能的比较，可见 CeO_2 基 SOFC 的输出性能要优越得多，当电流密度增加时，端电压下降不大。

掺杂 CeO_2 和 ZrO_2 复合也是一种比较可行的途径。其复合的结果，对 CeO_2 来说增加了稳定性，而对 YSZ 来说则提高了电导率。例如，以 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ 表面淀积 YSZ 膜并作为 SOFC 的隔膜，这种电池在 800℃的功率密度大于以 YSZ 为隔膜的电池在 1 000℃时的功率密度，而且阳极界面过电位很小。在 YSZ 膜的两面加以多孔的 Y_2O_3 掺杂的 CeO_2 膜，所制得的 SOFC 在 750℃时的功率密度高达 760 mW/cm²，远高于其他 SOFC 的报道值。

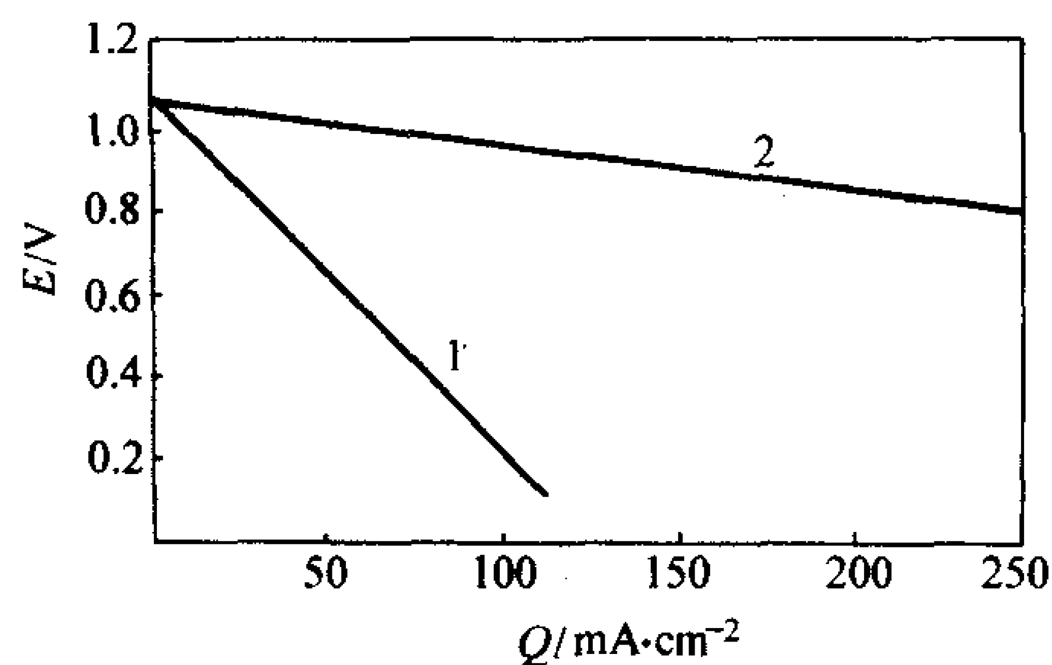


图 3.6-51　CeO_2 和 ZrO_2 基固体电解质燃料电池输出性能的比较
1—$(ZrO_2)_{0.9}$ $(Y_2O_3)_{0.1}$；2—$(CeO_2)_2$ $(Gd_2O_3)_{0.4}$ $(MgO)_{0.1}$

7　结束语

快离子导体，即固体电解质，具有很高的离子导电率，已经在能源（电池）、传感器、热力学测定、化合物提纯、电解等多方面获得了应用，有的已经得到了大规模的商业化应用。除了上述的各种氧离子导体、钠离子导体、锂离子导体、质子导体、准液态离子导体外，还有一些特殊的离子导体，如银离子导体、氟离子导体等，由于应用的局限性未在本章中详述。某些离子/电子混合导电材料也具有重要的应用价值，但它们不是严格意义的快离子导体，也未包括在本章中。快离子导电陶瓷及其相关的固态离子学仍是很有发展前途的材料和学科，需要不断地探求。

编写：温兆银（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第 7 章　高温超导陶瓷

1　超导电性和高温超导体

1.1　超导体和超导电性简述

1908 年，荷兰科学家 Heike Kamerlingh Onnes 领导的 Leyden 大学实验室首次将氦成功液化，得到了当时的最低温度 4.2 K。1911 年，他们研究金属汞的低温电阻时，发现在 4 K 附近，其电阻值陡降为零（仪器测不到的最小值如图 3.7-1 所示）。Onnes 把这个新奇的现象命名为超导，即物质进入了一个全新的无电阻的导电状态，具有这种超导性质的材料称为超导体。超导体有两个独立的基本性质，一个是零电阻现象，可以用于无耗散电力传输。1933 年，Meissner 和 Ochsenfeld 发现，在外磁场中处于超导态的超导体内的磁感应强度 B 为零且和超导体经历磁场的历史无关。这种排磁通现象称为 Meissner 效应，这是超导体的另一个独立的基本性质，可以应用于磁悬浮。描述超导体和应用有关的基本临界参量有临界温度 T_c、临界磁场 H_c、临界电流密度 J_c。在无外加磁场的条件下，导致超导体由正常态向超导态转变的温度称为临界转变温度 T_c，对应于电阻突然下降为零或出现抗磁信号的温度。超导体的 T_c 会随外加磁场的增加而逐渐减小，最终导致超导态消失而恢复为正常态，所需的磁场称为临界场 H_c。超导体在不失去超导电性的前提下，可以负载的最大电流密度，称为临界电流密度 J_c。

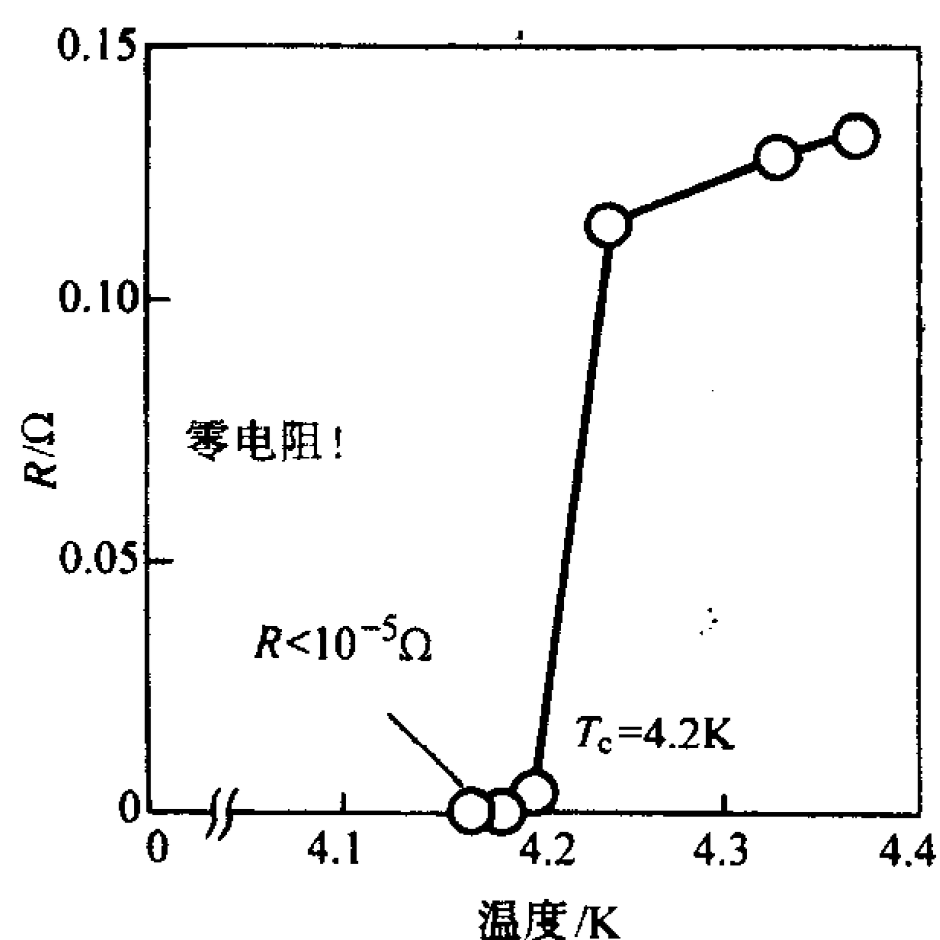


图 3.7-1　Hg 的超导转变

超导转变是一种宏观量子凝聚现象，比热容出现跳变，在热力学上属于二级相变。1950 年，金茨堡－朗道(V.L.Ginzburg, L.D.Landau) 提出了著名的超导唯象理论，引入有效波函数作为复数序参量，对超导态进行了系统描述。1952 年，基于这一理论框架，阿布里可索夫（A. A. Abrikosov）提出了第二类超导体的概念。超导和正常态之间存在界面能，若界面能为正则形成第一类超导体，界面能为负则形成第二类超导体。1957 年，美国科学家 Bardeen、Cooper 和 Schrieffer 共同发表了著名的 BCS 理论，建立了超导微观物理机制框架。BCS 理论的核心是在 Fermi 能级附近的动量空间，形成了大小相等、方向相反且自旋反向的配对电子，称为 Cooper 对。Cooper 对在超导临界温度以下发生宏观量子凝聚，形成超导能隙，体系进入总能更低的超导态。在常规超导体中引起电子配对的“吸引力”是电-声耦合机制，正则动量为零的 Cooper 对在晶格中通过时不被声子散射，故不具有一般金属材料所呈现的电阻。Bardeen、Cooper 和 Schrieffer 因此荣获 1972 年度 Nobel 物理学奖。电-声相互作用是常规超导体形成 Cooper 对的主要配对机制，而对于非常规超导体配对机制则比较复杂，例如铜氧化物高温超导体配对机制目前尚不清楚。

第一类超导体主要包括 Pb、La、Ta 等几十种纯元素超导体，它们只有一个很低的临界场，一般在 0.1 T 以下。第一类超导体的超导转变非常陡，具有完全抗磁性，即超导体内没有剩余磁通。第二类超导体有两个临界场，下临界场 H_{c_1} 和上临界场 H_{c_2}，已知的绝大部分非元素类超导体是第二类。当外加磁场小于下临界场 H_{c_1} 时，第二类超导体处于和第一类超导体一样的完全排磁通状态，即具有完全的 Meissner 效应；而当外加磁场大于下临界场 H_{c_1}、小于上临界场 H_{c_2} 时，超导体处于超导态和正常态共存的混合态，因体内有部分磁通穿过，所以不具有完全的抗磁效应。第二类超导体的上临界场 H_{c_2} 一般很高，在十几个甚至上百特斯拉（如氧化物高温超导体），所以可以实际应用的都是第二类超导体。人们根据临界场的大小，也习惯上称第一类超导体为软超导体，第二类超导体为硬超导体。第二类超导体的 T_c 比第一类要高得多，超导态和正常态共存产生了许多诸如磁通涡漩态、交生相、多种有序共存等丰富的物理现象，铜氧化物高温超导体是目前超导转变温度最高的第二类超导体。无论是从应用还是基础研究角度，人们研究最多的是 T_c 较高、应用性强而且物理图像更为丰富的第二类超导体，V.L.Ginzburg 和 A.A.Abrikosov 教授因在这方面的卓越贡献荣获 2003 年 Nobel 物理奖。

在为数众多的合金超导体中，包括已经实用化的 Nb-Ti 合金、A15 类 Nb_3Sn 等材料得到了广泛研究。这些合金超导体的特点是容易加工，超导转变温度相对较高，材料的成本也较低。其他类型还包括在 1970 年发现的电子有效质量远大于自由电子的重费米子超导体，它的临界温度很低，但往往具有较复杂的磁电相互作用或磁性和超导共存的现象。金属间化合物是超导体的一个重要家族，从早期的 T_c 约 10 K 的硫化物超导体，到 1990 年发现了 T_c 高达 23 K 的 Ln-Ni-B-C（Ln = 稀土元素）均为该类材料。具有重要意义的是在 2000 年，日本科学家秋光纯教授领导的研究小组发现了 MgB_2 金属间化合物超导体，其 T_c 高达 39 K。MgB_2 超导体的临界转变温度几乎是以电声耦合为配对机制的传统 BCS 理论所预言 T_c 的上限，在这样简单的系统中发现这样高的超导转变是出乎人们预料的，实验再一次向科学家展示了在轻元素体系化合物中寻找高温超导体的巨大潜力。最近，有机超导体也正在成为人们探索新型超导材料的重要内容，已知的有机超导体主要由电荷转移盐类组成。非常有趣的是，迄今大多数有机超导体必须在加压的状态才能产生超导转变，压力在触发有机超导转变上扮演重要的角色。富勒烯类 C_{60} 超导体是另外一类碳基超导体，通过碱金属掺杂，它的超导转变温度可艺高达 30 K 以上。目前已经发现了上千种超导材料，在铜氧化物高温超导体出现之前，大部分超导体是金属、合金或单元素体系。这里需要特别指出，在已知的 50 多种元素超导体中，有近一半的元素超导体是在加压的状态取得的。目前 T_c 最高的元素超导体是 Li，在加压至 48 GPa（1 GPa = 1 万压力），超导转变温度可以达到 20 K。

1.2　氧化物超导体

在传统的合金超导体中，临界转变温度最高的是具有

A15型结构的 Nb_3Ge 薄膜，其 T_c 约23 K。当这一记录保持了十多年，超导转变温度长期徘徊在23 K而无法获得突破时，人们开始把寻找新型超导体的目光从传统的金属或合金材料转向了氧化物。已知的氧化物大多是不良的导电体，在传统的观念中很难把它和金属性联系在一起，更遑论成为超导体。1973年，Jonston等在具有尖晶石结构的 Li_2TiO_4 中发现了超导电性，其 T_c 可达13 K。Sleight等在1975年发现了具有钙态矿结构的Ba（Pb，Bi）O_3 超导体，它的 T_c 约为13 K。这些先驱性的探索向人们展现了在氧化物体系探寻新型超导体的可能性，表明在这种和传统观念看似大相径庭的材料范畴里，具有实现更高超导转变温度的巨大潜力。

1.3 铜氧化物高温超导体的发现

1986年，IBM瑞士苏黎世研究院的K.A.Müller教授和J.G.Bednorz博士报道了在La-Ba-Cu-O化合物中观察到30 K以上超导转变的历史性发现（如图3.7-2所示），他们因此荣获1987度Nobel物理学奖。这个发现冲破了此前保持了十多年的23 K的超导临界温度记录，引起全世界震惊，揭开了席卷全球的高温超导热潮。

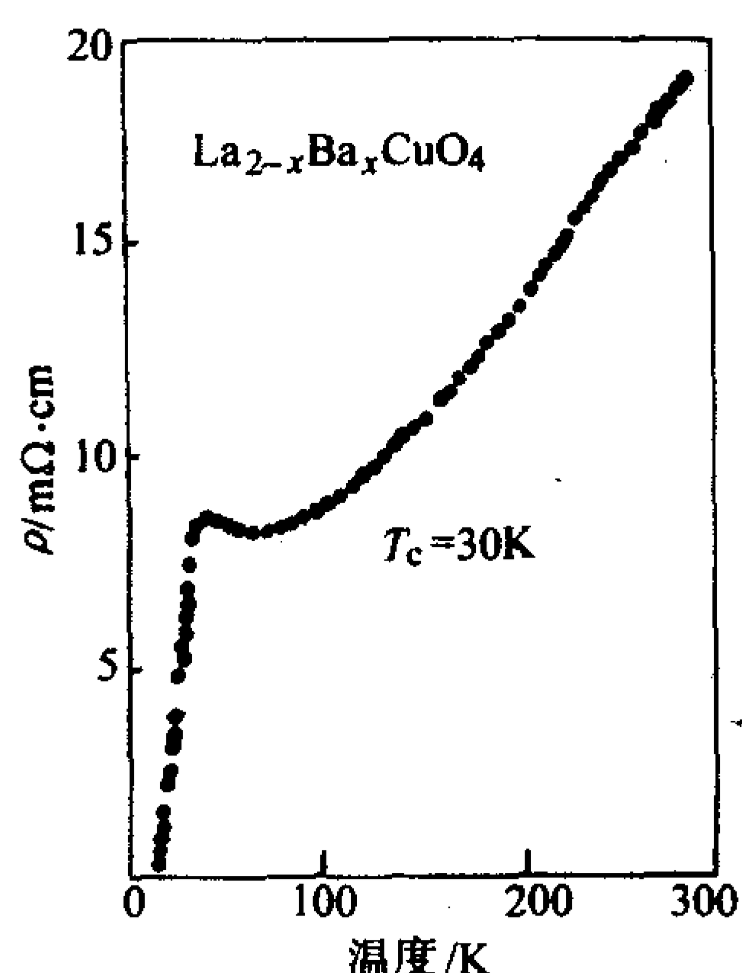


图3.7-2 LaBaCuO超导体的超导电阻转变

这一工作迅即得到了日本东京大学田中昭二、美国休斯顿大学朱经武和中国科学家赵忠贤、陈立泉等研究小组的证实，在极短的时间内有大批跨学科的研究人员加入到高温超导体的研究行列中，一系列新的铜氧化物高温超导体纷纷诞生。美国朱经武教授报道了La-Ba-Cu-O超导体的压力效应，发现超导临界转变温度随着压力的加大大幅上升，从常压的30 K左右升到2 GPa时的40 K。利用元素替代产生的化学内压，吴茂昆和朱经武等在1987年报道了在Y-Ba-Cu-O体系发现了90 K以上的超导转变，宣告超导体的转变温度从此跨进了人们向往已久的液氮温区。中国科学家在这场高温超导研究的全球性竞赛中，做出了非常出色的贡献，他们的工作赢得世人的高度赞扬。1986年9月底，受瑞士科学家工作的启发探测铜氧化物高临界温度的超导材料，赵忠贤和合作者在锶镧铜氧和钡镧铜氧材料中首次分别观察到48.6 K和46.3 K的超导初始转变，并在其他的钡镧铜氧系统实验中，发现了在70 K附近可能存在的超导迹象。通过对样品和原料的物理和化学的分析和反复实验，注意到杂质的影响。经过替换稀土元素的实验，1987年2月，赵忠贤等独立地发现了液氮温区Ba-Y-Cu-O（钇钡铜氧）超导体（临界温度为92.8 K）。1988年，法国科学家Michel等在Bi-Sr-Cu-O体系中观察到10 K左右的超导转变，随后日本科学家前田（Maeda）等在Bi-Sr-Ca-Cu-O发现100 K以上的超导转变。Bi系超导系列随之诞生，它的化学通式为 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$，$n$ 为标志不同组元的整数。1988年，美国Arkansas大学的盛正直、Hermann等陆续发现了Tl-22（$n-1$）和Tl-22（$n-1$）n 超导系列，其最高转变温度达120 K以上。在其后的几年时间里，又相继有一些新的高温超导体被发现，例如含Pb的超导体等。直到1993年，俄罗斯科学家Antipov等在Hg-Ba-Cu-O体系发现了 T_c 为90 K的超导体，随后Schilling等在Hg-Ba-Ca-Cu-O多层［CuO_2］平面的体系中发现了130 K以上的超导转变。这就是著名的Hg系超导体，其中Hg-1223的 T_c 为135 K，是迄今常压得到的最高超导转变温度。1994年，美国休斯顿大学朱经武和卡内基研究院地球物理实验室的毛河光研究组合作，对Hg-1223超导体进行的在位加压实验中在约30 GPa的压力得到160 K的目前最高超导转变记录。

高温超导体的晶体主要特征是都具有以［CuO_2］平面为核心的类钙钛矿结构，［CuO_2］平面是超导的载流层，与之连接的电荷库负责提供载流子。根据参与导电载流子类型的不同，高温超导体可以分为以空穴导电为主的p型，或电子导电为主的n型。需要指出的是，几乎所有已知的高温超导体都是空穴型导电，n型超导体只有两类且 T_c 都在液氮温区之下。1989年，日本东京大学的十仓好纪（Yoshihiro Tokura）教授等发现了第一个电子型的高温超导体（Nd，Ce）$_2CuO_{4-\delta}$，超导转变温度约30 K。1991年，美国Texas州Austin大学的周建十、Goodenough等，利用高温高压合成发现了（Sr，La）CuO_2 超导体。这是第一个具有无限层结构的超导体，其 T_c 约30 K，是目前已知的另外一类电子型的高温超导体。高温超导体普遍具有类钙钛矿的晶体结构属性，非常适合高温高压合成，这和硅酸盐矿物在下地幔的高温高压下转换为钙钛矿结构的热力学现象一致。借助高温高压合成，一系列新型高温超导体得以发现，它们也成为整个高温超导体大家族的重要成员。利用高温高压合成得到了Ba-Sr-Cu-O体系的超导体，其最高 T_c 在100 K以上，无限层或02（n-1）n系列的结构被认为是产生超导的主相。利用高温高压合成，得到了 T_c100 K以上Sr/Ca-Cu-O体系超导体，并确定了其构成为02（$n-1$）n 型。利用高温高压合成进一步发现了 $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$［即Cu-12（$n-1$）$n$］超导系列，简称为Cu系，其中Cu-1234的 T_c 可达116 K以上。在Pr-Ba-Ca-Cu-O体系中，利用高温高压合成，得到了在含两层［CuO_2］平面的超结构中最高的超导转变。在电荷库为卤素的化合物中，利用高温高压合成，得到（Sr，Ca）$_{n+1}Cu_nO_{2n+\delta}Cl_{2-x}$ 超导体。该系列因为涉及到电荷库和［CuO_2］平面的连接方式，对研究"顶角氧"在高温超导体中所起的作用具有新的借鉴，同时也展现了在含有卤素的铜氧化物体系寻找新型高温超导体的前景。

化学平均价态为 Cu^{2+} 的高温超导体母体相是具有反铁磁长程有序的绝缘体，通过对电荷库区的掺杂，实现向［CuO_2］平面注入空穴型或电子型载流子从而形成相应的p型或n型超导。高温超导体的物理相图内容丰富而复杂，随着载流子浓度的增加，高温超导体母体相渐历反铁磁绝缘体→超导体→金属体的相变。载流子掺杂的主要途径是引入结构缺陷，对电荷库区的化学掺杂机制有：不同价态元素的替代，如易于实现的异价金属离子替代；组分的非化学计量化，如常见的氧含量的变化（晶格氧的非计量比、引入间隙氧等）。在超导区域，高温超导体的超导转变温度和载流子浓度呈现抛物线的关系，在0.15～0.20载流子/Cu位时达到最大值。这个浓度称为最佳掺杂值，低于它的为欠掺杂区，高于它的为过掺杂区。高温超导体集中揭示了强相关电子体系的许多以前不为所知的物理现象，诸如正常态的非常规Fermi液体行为，自旋-电荷-晶格的相互作用和耦合效应等。对高温超导体电子态的深入认识，正在带给凝聚态物理的新图像，而且也在为新型信息功能材料的设计带来新观念。

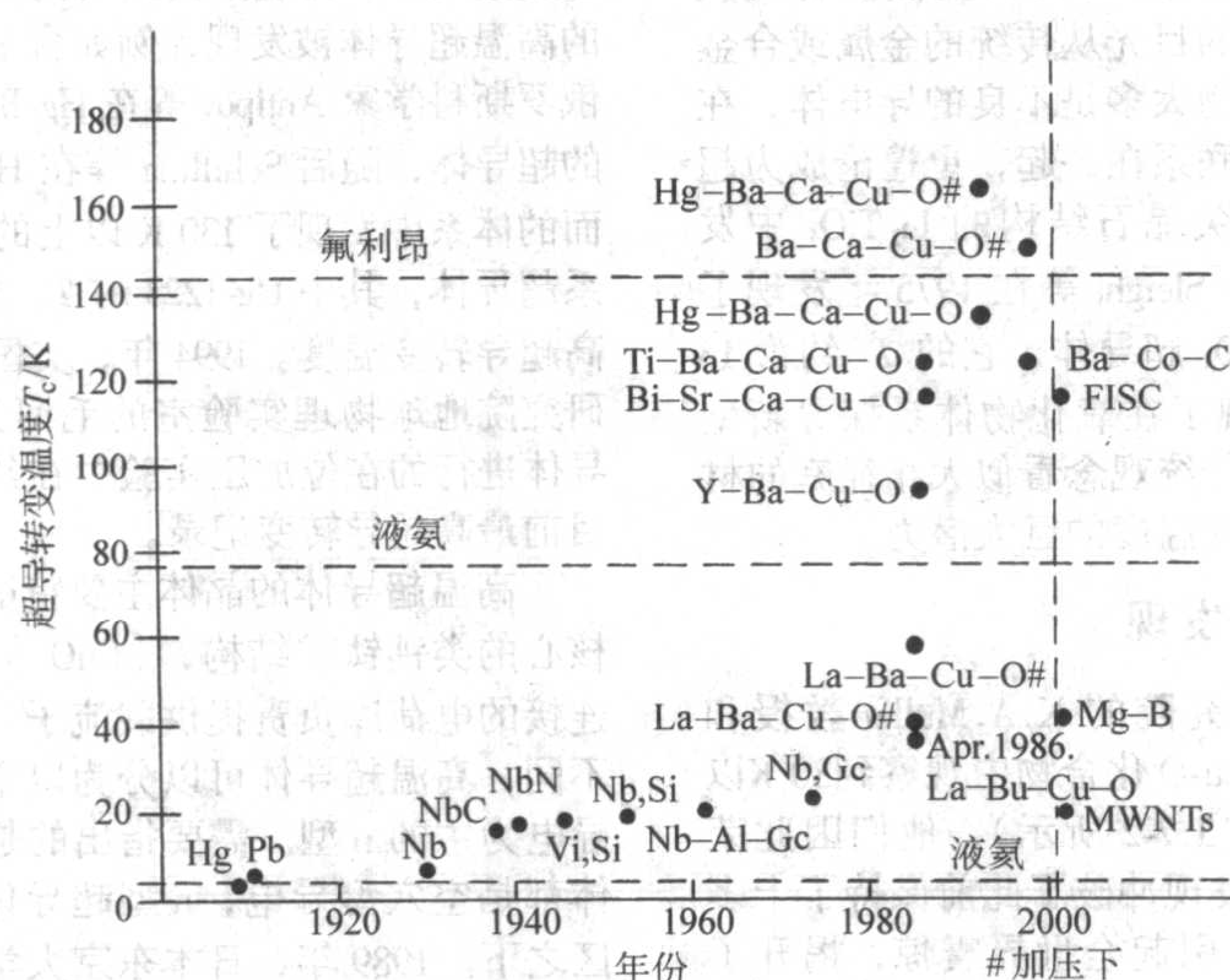


图 3.7-3 几类典型超导体的发展年代及其超导转变温度

超导现象发现至今已近一个世纪，氧化物陶瓷类高温超导体是目前转变温度最高的一类超导材料，图 3.7-3 描绘了几类典型超导体的发现年代及其超导转变温度。

2 高温超导体的结构组装

2.1 高温超导体的结构简介

高温超导体在晶体结构上属于衍生的钙钛矿类，承载超导电流的准二维［CuO_2］平面是高温超导体的结构核心，在晶体化学上具有许多新的现象和规律。如图 3.7-4 所示，从晶体结构的分块堆积角度出发，高温超导体结构可分解为两大部分：［Ⅰ］含［CuO_2］平面的导电区，［Ⅱ］向［CuO_2］平面提供载流子的电荷库区。



图 3.7-4

含有［CuO_2］平面的最简单的化合物是无限层结构，如图 3.7-5 所示，它由一层［CuO_2］平面和一层碱土金属沿 c 轴的有序堆垛构成。对 Bi-22（$n-1$）n、Tl-12（$n-1$）n 和 Hg-12（$n-1$）n 等超导系列，当单胞中［CuO_2］平面的个数 n $\to\infty$ 时，即得到无限层结构。1988 年由 Siegrist 等首先合成出了第一个无限层结构化合物 $Sr_{0.14}Ca_{0.86}CuO_2$，1991 年，利用高温高压合成，周建十等发现了第一个无限层结构超导体（Sr，Nd）CuO_2。但是，在成分上和 $CaCuO_2$ 完全匹配的无限层结构则必须利用高温高压合成才可得到，该结构在室温 30 GPa 是稳定的。本章以无限层结构为核心展开，解析高温超导体的晶体结构规律，总结高温超导体的结构组装特点。

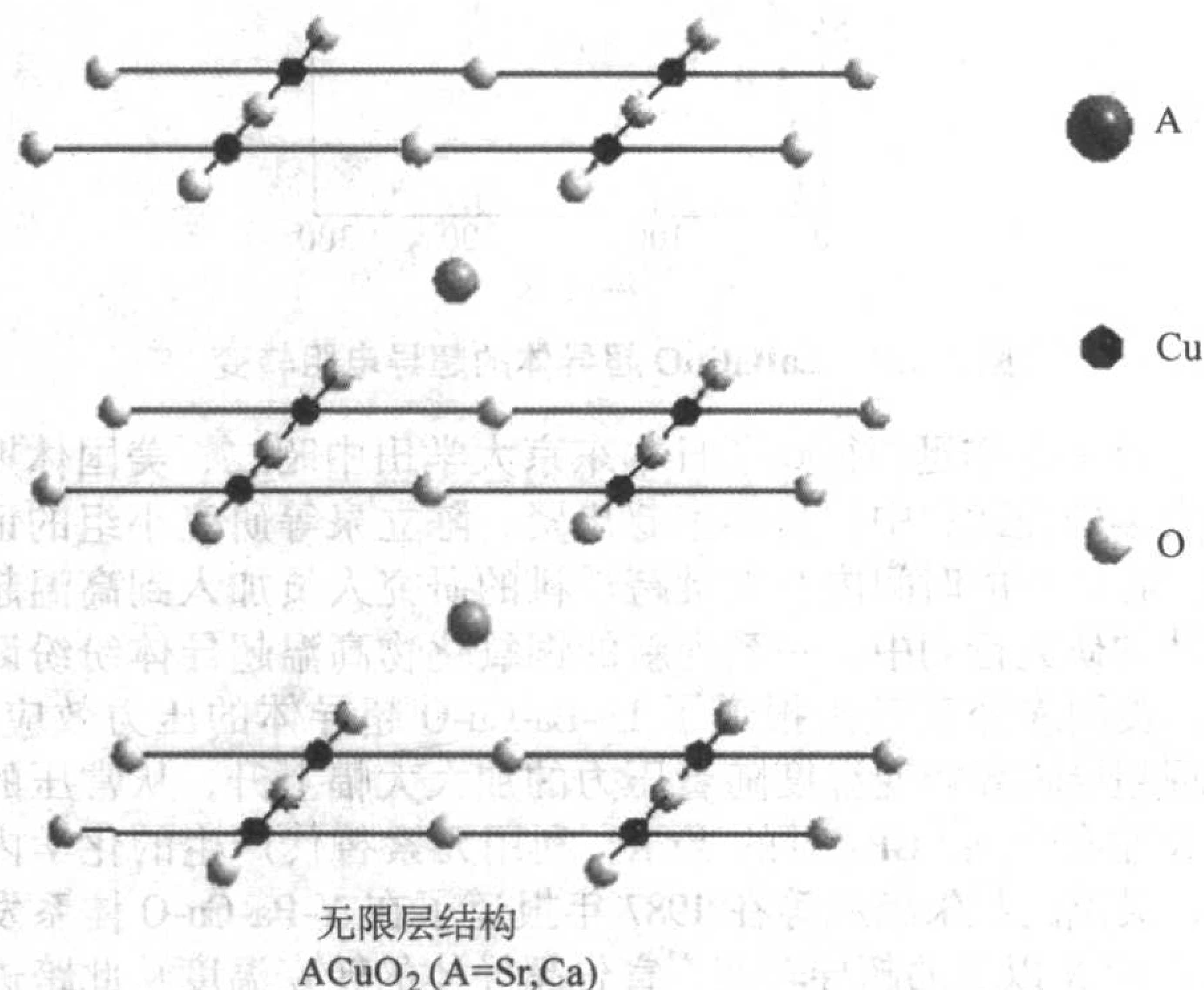


图 3.7-5

2.2 高温超导体的基本结构特征

高温超导体具有丰富多彩的结构化学性质，核心特色之一就是它的可变的氧配位体形式。在高温超导体中 Cu-O 既可以是完整的六配位八面体（图 3.7-6a），还可以是五配位的金字塔（图 3.7-6b），也可以是四配位的平面（图 3.7-6c）。这三种 Cu-O 配位体的构型都拥有共同的结构特征，即都含有［CuO_2］平面，而这一失去上下顶角氧的钙钛矿构型正是无限层结构。无限层结构是含有［CuO_2］平面的最简单的结构单元，其含有氧缺位□的｛A□｝层对构筑高温超导体的整体结构非常关键，本文称｛A□｝层为无限层结构单元的外延层。在完整的 Cu-O 六配位结构中，｛AO｝平面具有岩盐层的结构特征，因此无限层中的｛A□｝层可以很好地和晶格参数相匹

配的具有岩盐结构的电荷库外延连接（图 3.7-7a）。如果晶格匹配，无限层结构单元还可以和具有萤石结构特征的电荷库层外延连接，如图 3.7-7b 所示。岩盐型和萤石型是目前已知的主要两类高温超导体电荷库层结构类型，通过共有的同构层，它们均可以和以无限层结构单元进行自然的外延组装。当然，钙钛矿结构单元之间也可以外延组装，形成如 Y 系和 Cu 系的电荷库和导电层结构。重要的是无限层结构单元之间可以很自然地彼此连接，形成如图 3.7-7c 所示多层连续 [CuO_2] 平面的结构特征，高温超导体的导电层区正是由上述这样的连续 [CuO_2] 平面以不同的方式叠加构成的。在导电类型上，除具有 T′相结构（电荷库层为萤石结构特征）的 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 类和无限层结构的 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 类是电子型导电的（即 n 型超导体）外，目前已知的高温超导体均为空穴型导电（即 p 型超导体）。

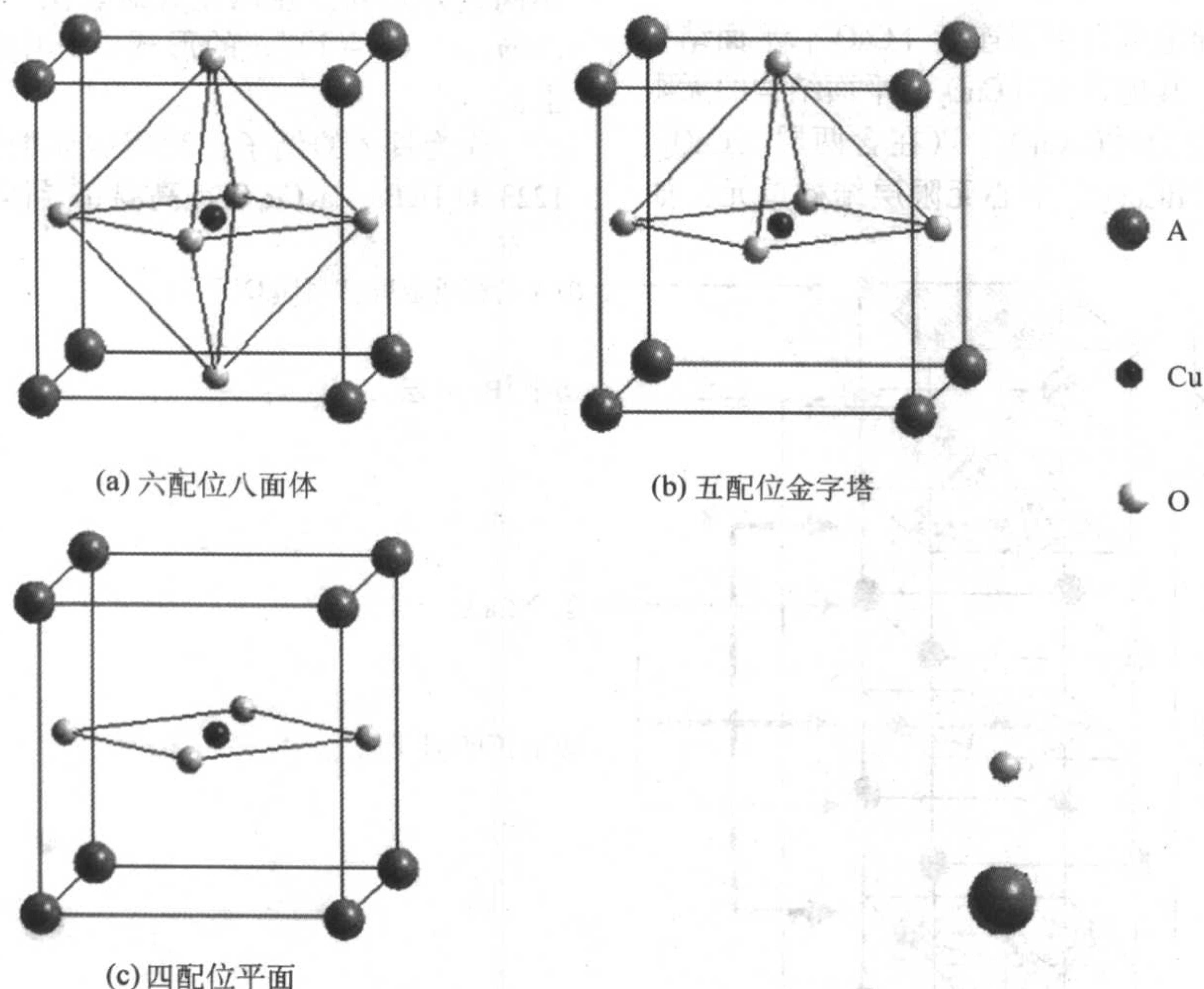


图 3.7-6　高温超导体中 Cu-O 的三种配位结构

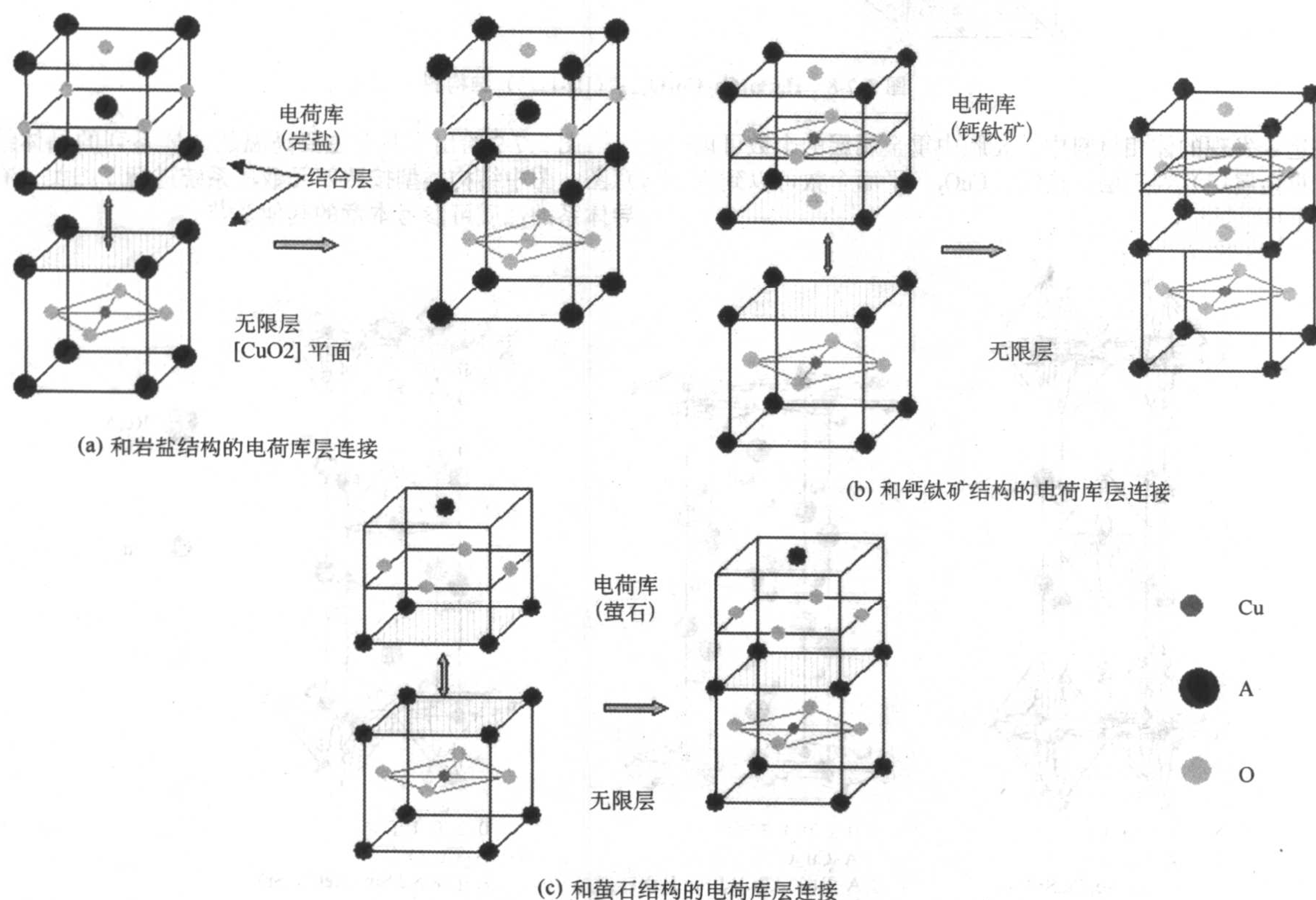


图 3.7-7　高温超导体无限层结构单元外延连接示意图

2.3 高温超导体的无限层结构外延组装

本文介绍的无限层外延组装模型中，高温超导体的导电层区由一个基元无限层结构单元和若干中心无限层结构单元组成，它们的定义如下。

基元无限层结构：体系只含一层 [CuO_2] 平面时的无限层结构 {$ACuO_2$}，它和电荷库层直接连接，A 位一般为稀土、碱土元素。

中心无限层结构：导电区含多层连续 [CuO_2] 平面结构时，除基元无限层结构，其他含有 [CuO_2] 平面结构的无限层单元。一般的基本构型为 [$CaCuO_2$]（在含两层 [CuO_2] 平面的结构中，可以有 {$RCuO_2$} 中心无限层结构单元，如 $YBa_2Cu_3O_7$ 即为此种情况），该单元呈电中性，可以进行多重叠加。打开基元钙钛矿结构的六配位八面体构型，插入若干无限层结构单元 [$CaCuO_2$]，即可得到某个体系含有多层 [CuO_2] 平面的组元。

电荷库区由两部分组成，由基元无限层结构直接外延的 {AO} 结构有 m_2 层。由 {AO} 层外延的 {MO} 原子层有 m_1 层，重金属 M（Bi，Cu，Hg，Pb，Tl，…）对应于不同超导系列。在四元数命名法中，高温超导体可以写为 M-$m_1 m_2$（$n-1$）n 的形式，其中的符号和数字的定义同上。

作为具体的例子，利用四元数法，图 3.7-8 给出了 Hg-1223 即 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ 高温超导体的构成。

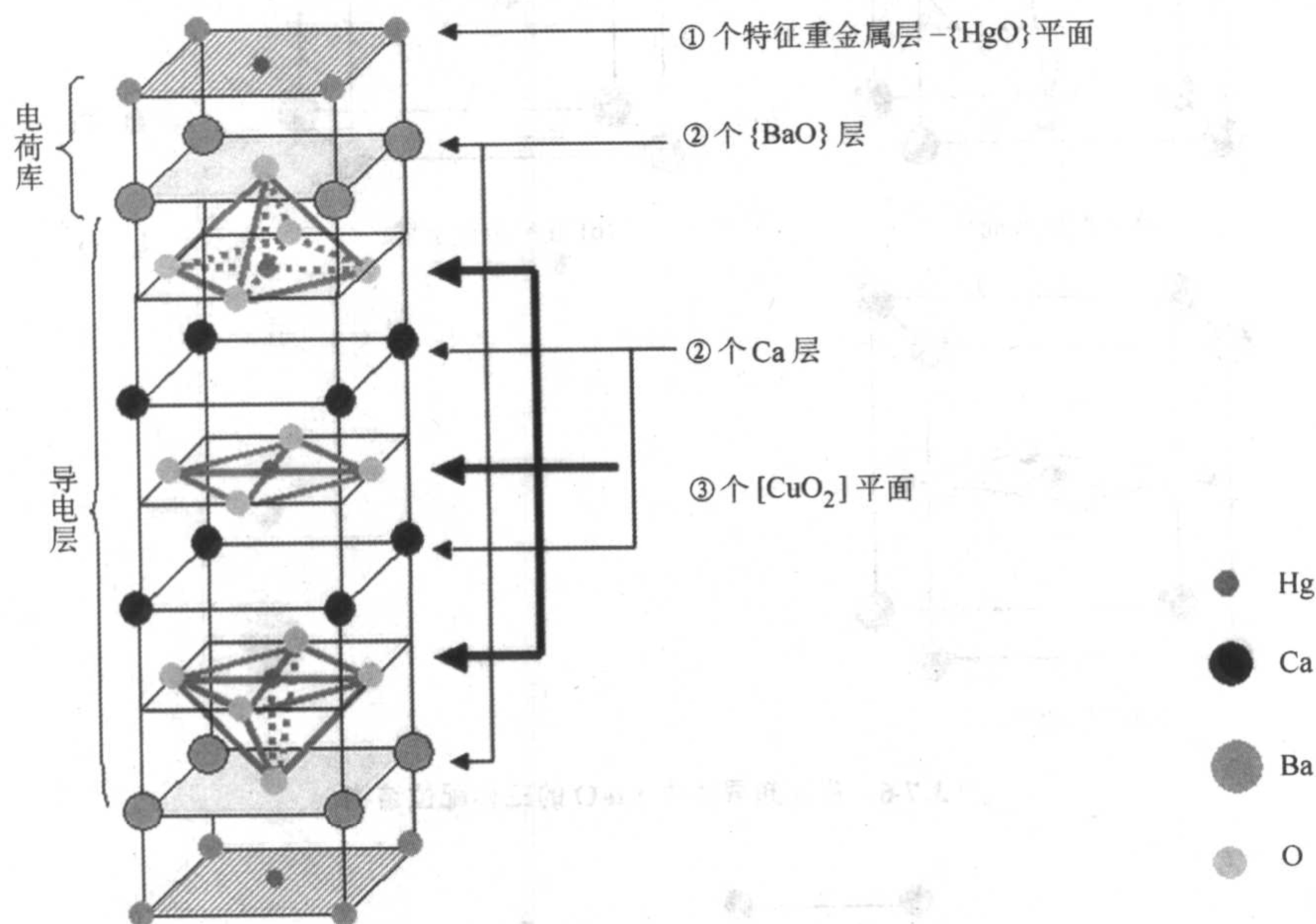


图 3.7-8 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$（Hg-1223）结构图

在迄今发现的体相材料中，元胞中重金属层的个数可以从零（重金属层）到三层，连续 [CuO_2] 平面个数可以到六以上。

图 3.7-9 给出了几个主要高温超导体系列的晶体结构示意图，图中结构类型按照四元数法系统进行了归类，有关超导体系的性质可参考本章的其他章节。

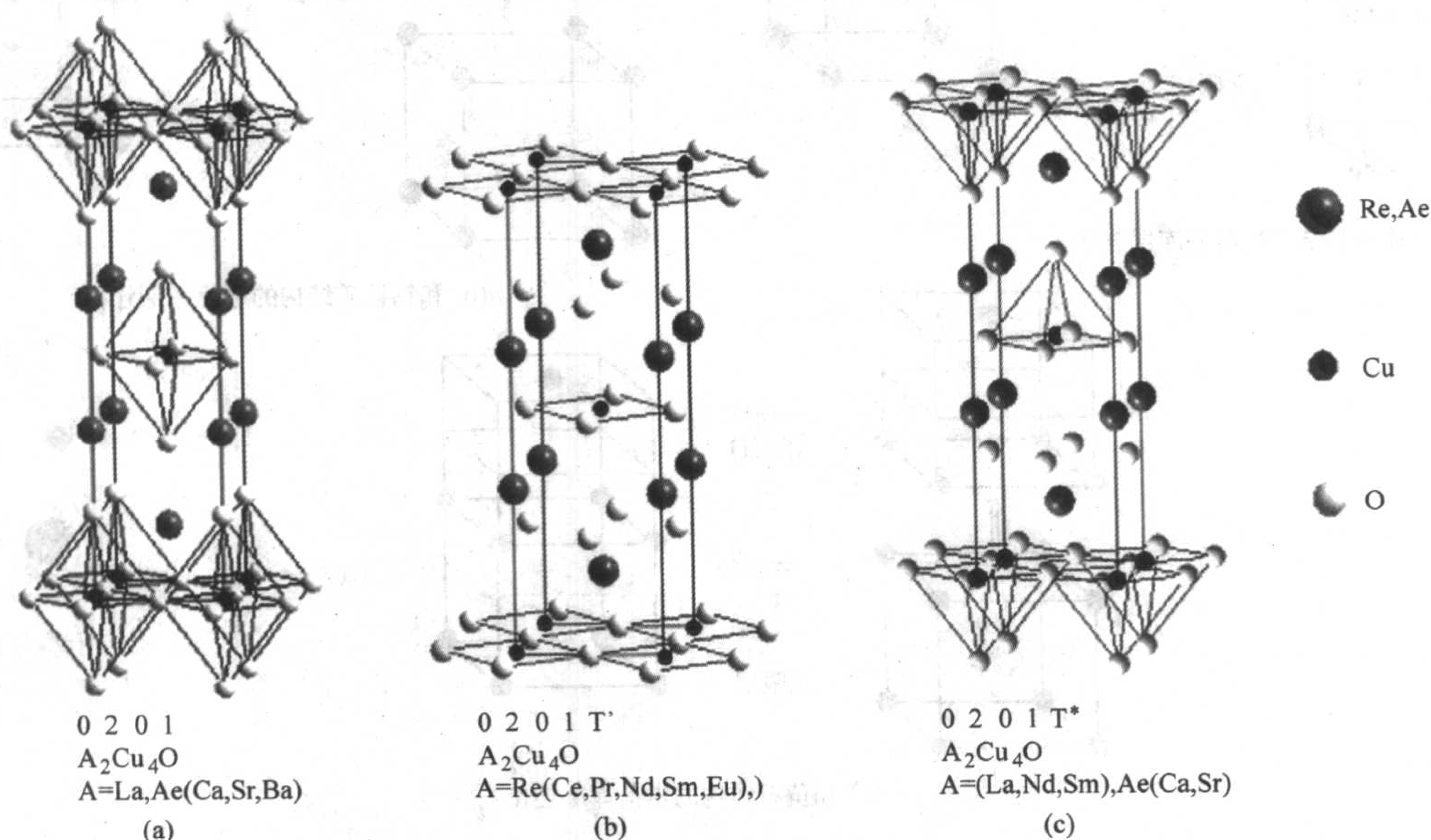


图 3.7-9（1） 0201 型结构

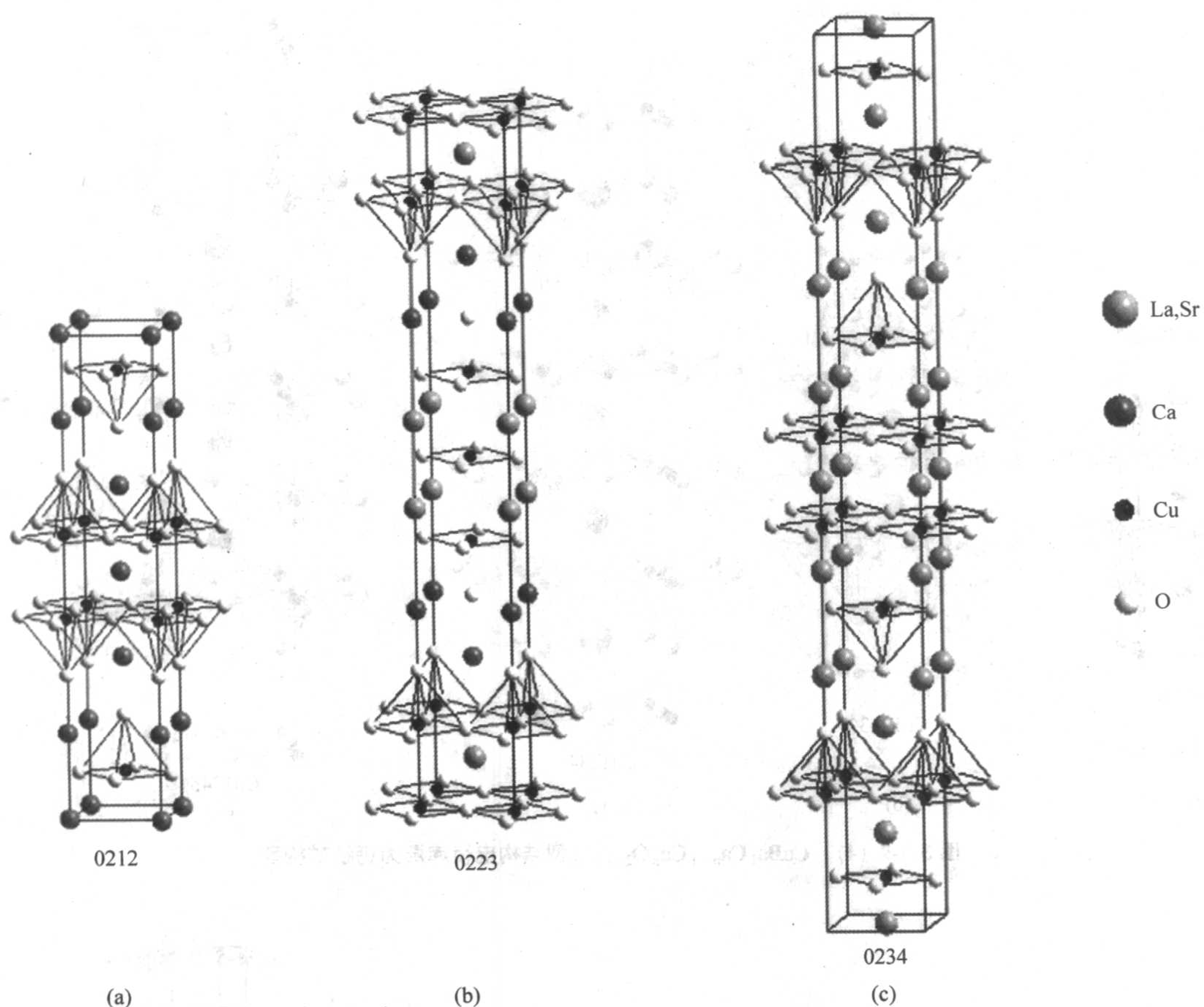


图 3.7-9（2） $A_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$型结构（A = La，Ca，Sr）

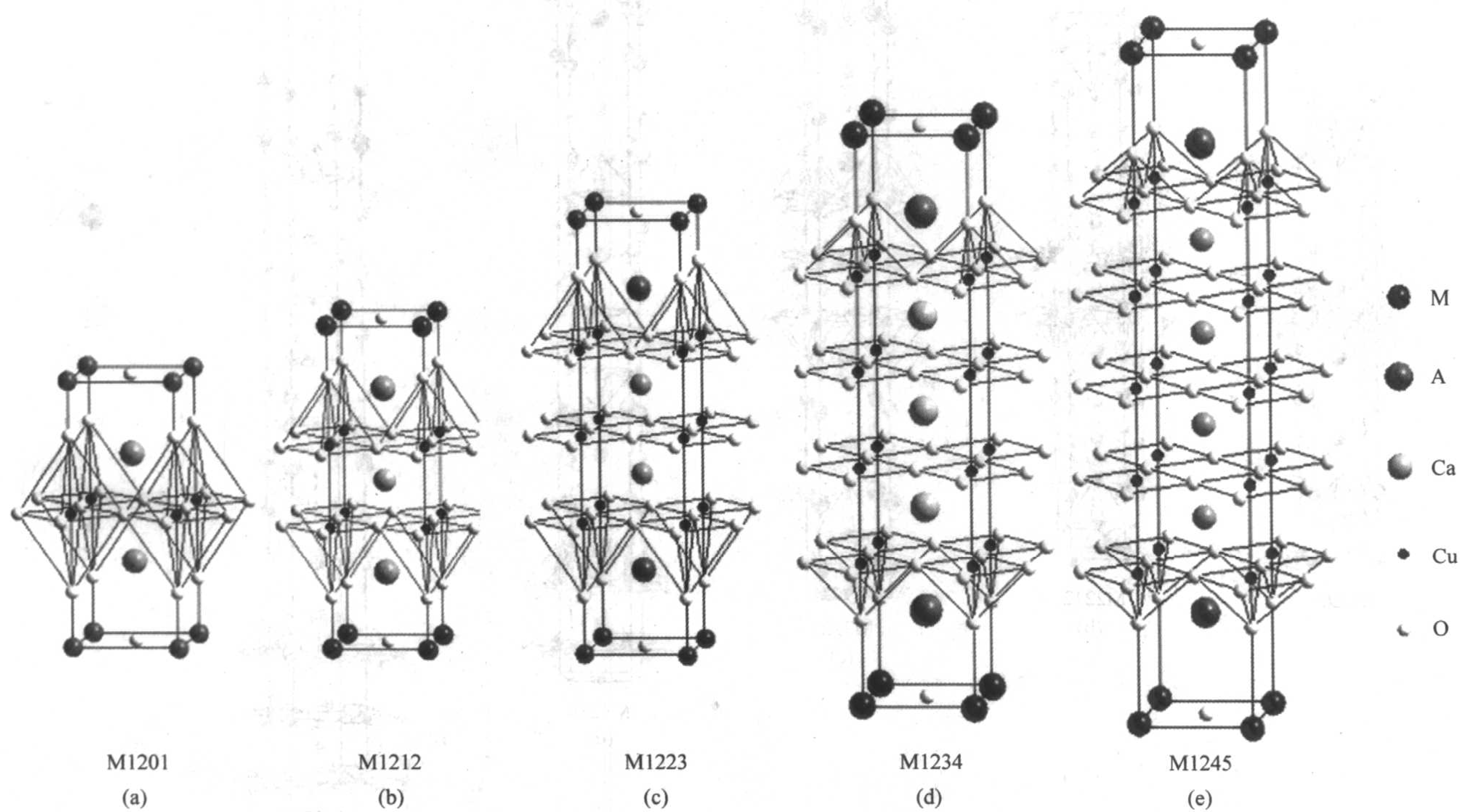


图 3.7-9（3） $MA_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$型结构（M = Hg，Tl，Pb，…；A = Ba，Sr）电荷库为岩盐构型

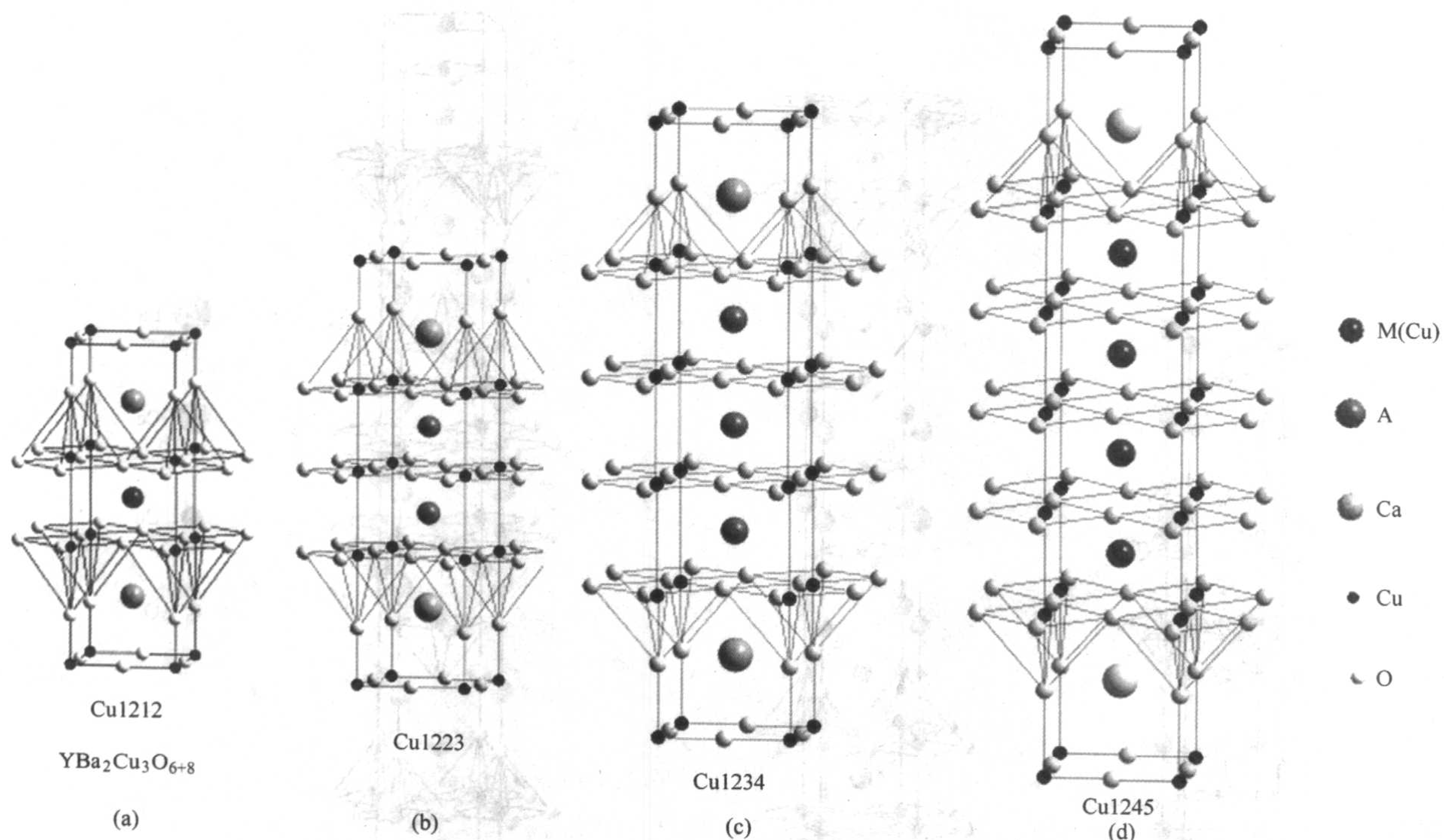


图 3.7-9（4） $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$型结构电荷库层为钙钛矿构型

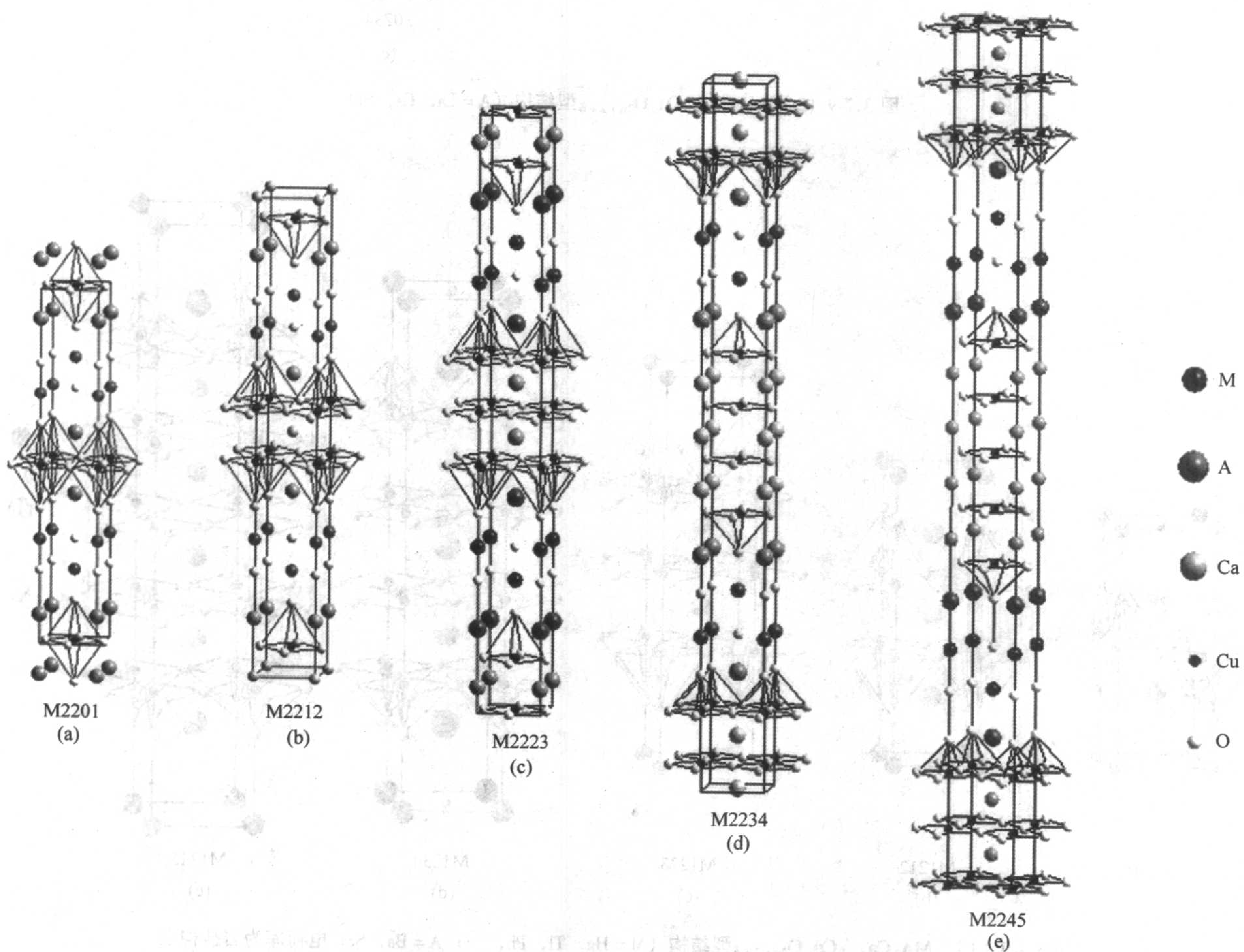


图 3.7-9（5） $MA_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$型结构（M = Bi，Tl；A = Sr）电荷库为岩盐构型

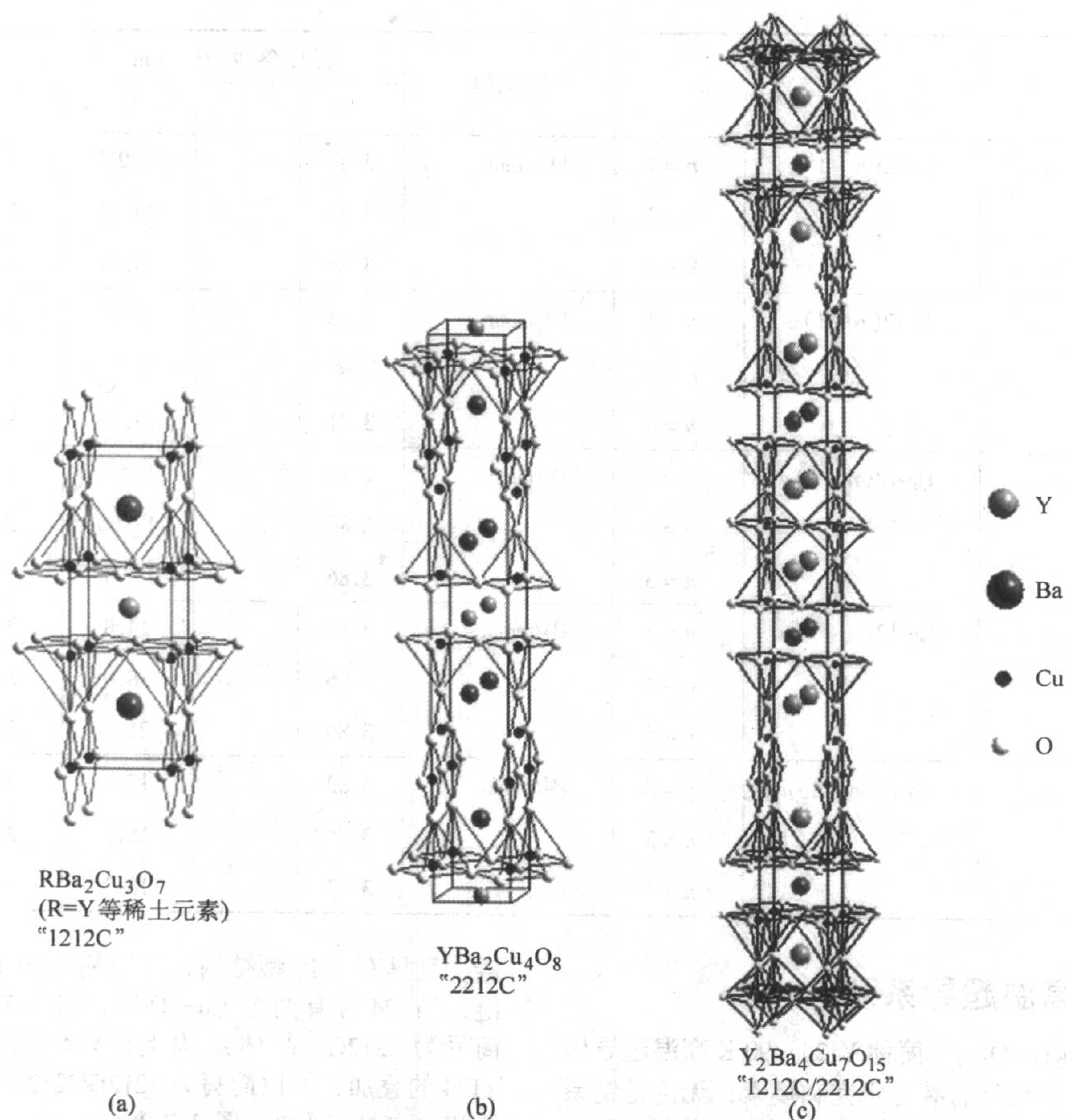


图 3.7-9（6） Y 系型结构
电荷库含 CuO 链（c）的钙钛矿构型

表 3.7-1 列出了自 K.A.Müller 和 J.G.Bednorz 的历史性发现以来，合成的主要的铜氧化物高温超导材料，以及体系所对应的最高超导转变温度和结构数据。

表 3.7-1 主要铜氧化物高温超导体结构参数和超导转变温度

超导体	简写		空间群	晶格参数/10^{-1} nm			结构图	T_c/K
				a	*b*	*c*		
$(La, Ca/Sr.Ba)_2CuO_4$	La -0201		I4/mmm	3.78		13.23	3.7-9 (1) a	38
$(Nd, Ce)_2CuO_{4-\delta}$	T′- 0201		I4/mmm	3.95		12.08	3.7-9 (1) b	30
$(Nd, Ce, Sr)_2CuO_4$	T* -0201		P4/nmm	3.856		12.48	3.7-9 (1) c	20
$(La, Sr)_2CaCu_2O_6$	La-0212		I4/mmm	3.82		19.6	3.7-9 (2) a	60
$Sr_2CuO_2F_{2+x}$	F-0201		Fmmm	5.39	5.51	13.48	3.7-9 (1) a	40
$(Ca, Na)_2CuO_2Cl_2$	Cl-0201		I4/mmm	3.85		15.17	3.7-9 (1) a	26
$(Sr, Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-x}$	Cl-0212		I4/mmm	3.86		22.16	3.7-9 (2) a	80
$(Sr, Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	02 (*n*-1) *n*	*n*=1	I4/mmm	3.90		21.08	3.7-9 (2) a	100
		n=2		3.87		27.39	3.7-9 (2) b	100
		n=3		3.86		34.0	3.7-9 (2) c	80
$Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$			I4/mmm	3.95		3.42	3.7-5	40
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	Cu-1212		Pmmm	3.82	3.88	11.68	3.7-9 (6) a	90
$YBa_2Cu_4O_8$	Cu-2212c		Ammm	3.84	3.87	27.24	3.7-9 (6) b	80
$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$	Cu-1212c/2212c		Ammm	3.83	3.88	50.68	3.7-9 (6) c	93
$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$		*n*=1	Amaa	5.36	5.37	24.63	3.7-9 (5) a	10
	Bi-22(*n*-1)*n*	*n*=2	A2aa	5.42	5.41	30.86	3.7-9 (5) b	90
		n=3	A2aa	5.40	5.41	37.07	3.7-9 (5) c	110

续表 3.7-1

超导体	简写		空间群	晶格参数/10^{-1} nm			结构图	T_c/K
				a	b	c		
$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	Tl-22(n-1)n	n=1	I4/mmm	3.86		23.239	3.7-9 (5) a	90
		n=2		3.86		29.32	3.7-9 (5) b	110
		n=3		3.86		35.88	3.7-9 (5) c	125
$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	Tl-12(n-1)n	n=1	P4/mmm	3.85		9.09	3.7-9 (3) a	50
		n=2		3.847		12.73	3.7-9 (3) b	80
		n=3		3.81		15.23	3.7-9 (3) c	120
$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	Hg-12(n-1)n	n=1	P4/mmm	3.88		9.53	3.7-9 (3) a	95
		n=2		3.86		12.66	3.7-9 (3) b	120
		n=3		3.86		15.78	3.7-9 (3) c	135
$CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	Cu-12(n-1)n	n=3	P4/mmm	3.86		14.8	3.7-9 (4) a	90
		n=4		3.86		18.0	3.7-9 (4) b	116
		n=5		3.86		21.0	3.7-9 (4) c	105
$PbSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	Pb-12(n-1)n	n=2	P4/mmm	3.82		12.1	3.7-9 (3) b	80
		n=3		3.84		15.1	3.7-9 (3) c	120
		n=4		3.83		18.3	3.7-9 (3) d	105

3 钇系氧化物高温超导系列

自从 1987 年 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（简称 Y123）90 K 高温超导体发现以来，经过人们十余年的潜心研究和摸索，无论是钇系超导材料的制备工艺的研究，还是性能的改善及应用都取得了长足的进步。在钇系超导材料中，除具有代表性的 Y123 相外，还存在 Y124 超导相（$YBa_2Cu_4O_8$）和 Y247 超导相（$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$）。这些相的合成要借助高氧压来实现，研制工艺比较特殊，且结构也相对复杂。

在晶体结构上，钇系超导材料具有完整的［CuO_2］平面和 Cu—O 链结构，属于典型的含［CuO_2］平面的类钙钛矿层状构造模型。由于其 Cu—O 链具有金属性，使得 Y123 的层间耦合增强，成为具有最高约化不可逆线的超导材料。因而 Y123 超导体在高温高场应用中能够保证较高的稳定性，成为第Ⅱ代高温超导带材，并由此决定了它的潜在广泛应用前景。

对于 123 系列而言，Y 位可以是 La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等其他稀土元素，而保持 T_c 几乎不变。所以，一般意义上的 Y 系氧化物高温超导系列，涵盖同构的超导化合物且特指 123 体系。本节将集中介绍性能优良、合成工艺简单、得到广泛研究的 Y123 类超导体。

3.1 钇系超导体的结晶化学简介

钇系超导材料都可以看成分别由 $ACuO_{3-y}$ 型钙钛矿结构的有序叠加而成，形成含双层［CuO_2］平面的［CuO_5］金字塔构型，同时具有 Cu—O 链结构。具体来讲，$YBa_2Cu_3O_7$ 和 $YBa_2Cu_3O_6$［Y123 (7) 和 Y123 (6)］的结构可被看作三个连续类钙钛矿结构晶胞（$ACuO_{3-\delta}$）演化而来的，即在 A 位上依照阳离子次序［…Y－Ba－Ba－Y…］叠加。$YBa_2Cu_4O_8$（Y124）可以被看作是 Y123 (7) 中的Cu—O链处插入另一个 Cu—O 链而产生的衍生物，$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$（Y247）是 $YBa_2Cu_3O_7$ 和 $YBa_2Cu_4O_8$ 以 1:1 比例在 c 轴方向上叠加组成的，它们的 T_c 约为 80 K 和 93 K。Y123 因含有一个 Cu—O 链，且具有 1212 型结构，所以简写为 1212C（C 表示 Cu—O 链）。Y124 含有两个 Cu—O 链，且具有 2212 型结构，所以简写为 2212C。晶体结构上，Y247 可以看作是由 Y123 和 Y124 的叠加，所以简写为 1212C/2212C。Y123 (6) 的晶体结构和 Cu-1212 同构［图 3.7-9 (4) a］，Y 系超导体晶胞参数见表 3.7-2、表 3.7-3、表 3.7-4，三个超导相的晶体结构如图 3.7-9 (6) 所示。

表 3.7-2 正交相 Y123 的晶胞参数及原子位置
$a=0.3817$ nm，$b=0.3883$ nm，$c=1.1633$ nm，Z=1，空间群 Pmmm (D14h)

原子	位置	x	y	z
Y	1h	0.5	0.5	0.5
Ba	2t	0.5	0.5	0.185 1
Cu(1)	1a	0	0	0
Cu(2)	2q	0	0	0.355 4
O(1)	2q	0	0	0.159 0
O(2)	2s	0.5	0	0.376 7
O(3)	2r	0	0.5	0.378 2
O(4)	1e	0	0.5	0

表 3.7-3 正交晶系 Y124 的晶胞参数及原子位置
空间群为 Ammm，晶格常量 $a=0.38411$ nm，$b=0.38718$ nm，$c=2.7240$ nm

原子	位置	x	y	z
Y	2c	0.5	0.5	0
Ba	4j	0.5	0.5	0.135 6
Cu (1)	4i	0	0	0.212 7
Cu (2)	4i	0	0	0.061 4
O (1)	4i	0	0	0.145 4

续表 3.7-3

原子	位置	x	y	z
O (2)	4j	0.5	0	0.052 4
O (3)	4i	0	0.5	0.218 7
O (4)	4i	0	0.5	0.218 7
O (5)	4j	0.5	0	0.254 0

表 3.7-4 正交晶系 Y247 的晶胞参数及原子位置
晶格常量 $a=0.385$ nm，$b=0.387$ nm，
$c=5.03$ nm，空间群 Ammm

原子	位置	x	y	z
Y	4j	0.5	0.5	0.115 45
Ba (1)	4j	0.5	0.5	0.043 10
Ba (2)	4j	0.5	0.5	0.187 97
Cu (1)	2a	0	0	0
Cu (2)	4i	0	0	0.082 93
Cu (3)	4i	0	0	0.148 31
Cu (4)	4i	0	0	0.230 12
O (1)	4i	0	0	0.035 3
O (2)	4j	0.5	0	0.087 1
O (3)	4i	0	0.5	0.086 5
O (4)	4j	0.5	0	0.143 0
O (5)	4i	0	0.5	0.143 2
O (6)	4i	0	0	0.193 7
O (7)	4i	0	0.5	0.232 8
O (8)	2b	0	0.5	0

3.2 钇系超导体的特征

$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$属于缺氧畸变的钙钛矿结构，氧空位在点阵中的数目和分布的有序化程度影响着 YBCO 的结构和性质。如图 3.7-10 所示，随着温度和氧分压的不同，结构发生正交到四方的相变，同时 YBCO 的正常态和超导态性质也发生了变化。一般而言，当 $\delta>0.5$ 时，具有正交结构，属于高 T_c 超导体，正常态时 $\rho(T)$ 呈正的温度系数，即电阻随着温度下降而下降，具有金属行为。$\delta<0.5$ 时，发生了正交-四方结构转变，$\rho(T)$ 呈半导体行为，超导电性消失。根据含氧量的不同，$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$呈现 90 K ($0<\delta<0.2$) 和 60 K ($0.35<\delta<0.45$) 两个超导转变区域，图 3.7-11 给出了 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$的 T_c 与 δ 的关系。

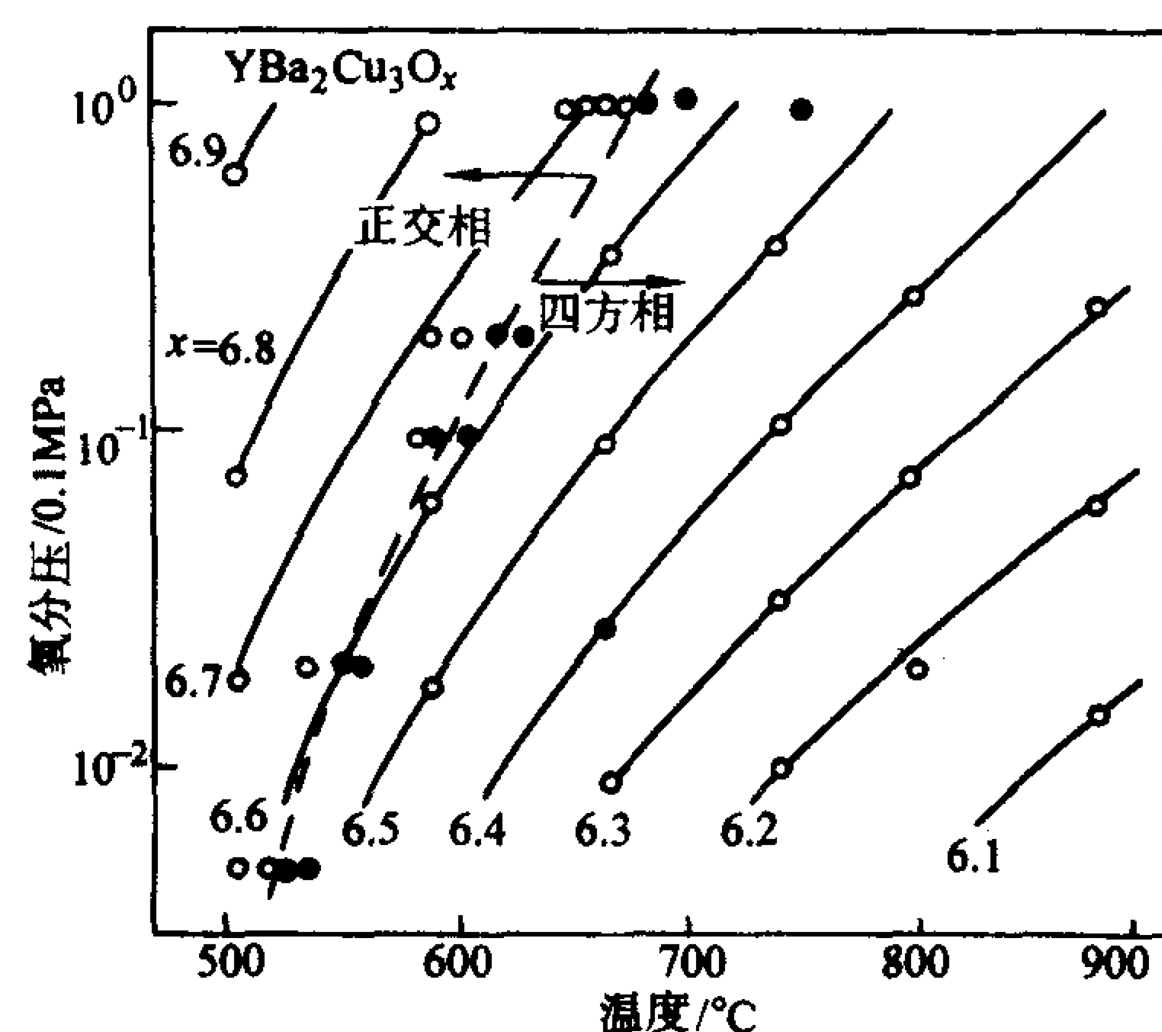


图 3.7-10 正交相和四方相的 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$在温度和氧分压平面上的相图

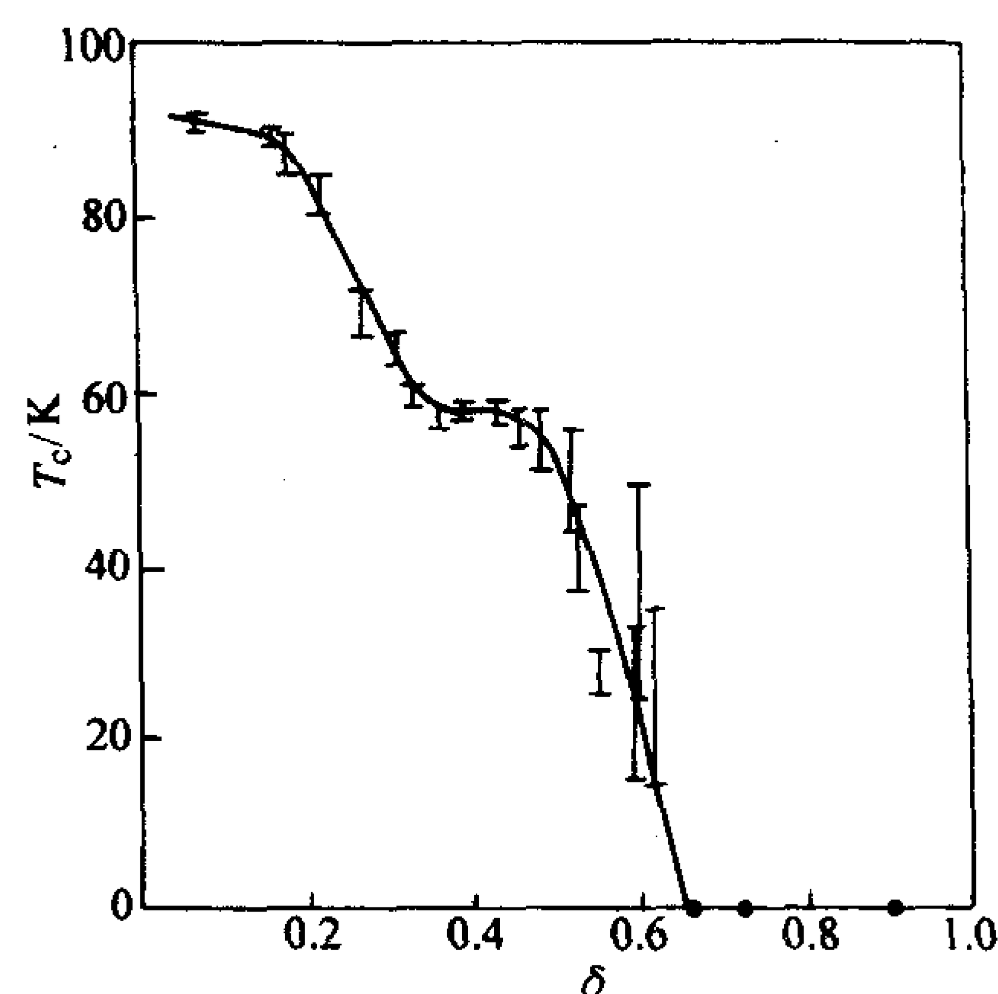


图 3.7-11 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$的 T_c 与 δ 的关系

高温超导体在结构上的二维特性导致超导性质的各向异性，而高度的各向异性和小的相干长度 ξ 导致本征弱连接的出现，穿透深度 λ 很大。Y123 高温超导体是典型的第Ⅱ类超导体，其 GL 参数 $K=\lambda/\xi>>1$。小的相干长度和高 H_{c_2} 相联系，对 Y123，$\mu_0 H_{c_2}$（平行于［CuO_2］平面）在低温时超过100 T。Y123 具有的特殊电荷库结构，即导电的 Cu—O 链和短的层间耦合间距，使其具有最高的约化不可逆线。图 3.7-12 给出了几种高 T_c 体系单晶材料的不可逆线的比较，Y123 远高于其他材料，在高场强电高温的应用方面有着诱人的前景。

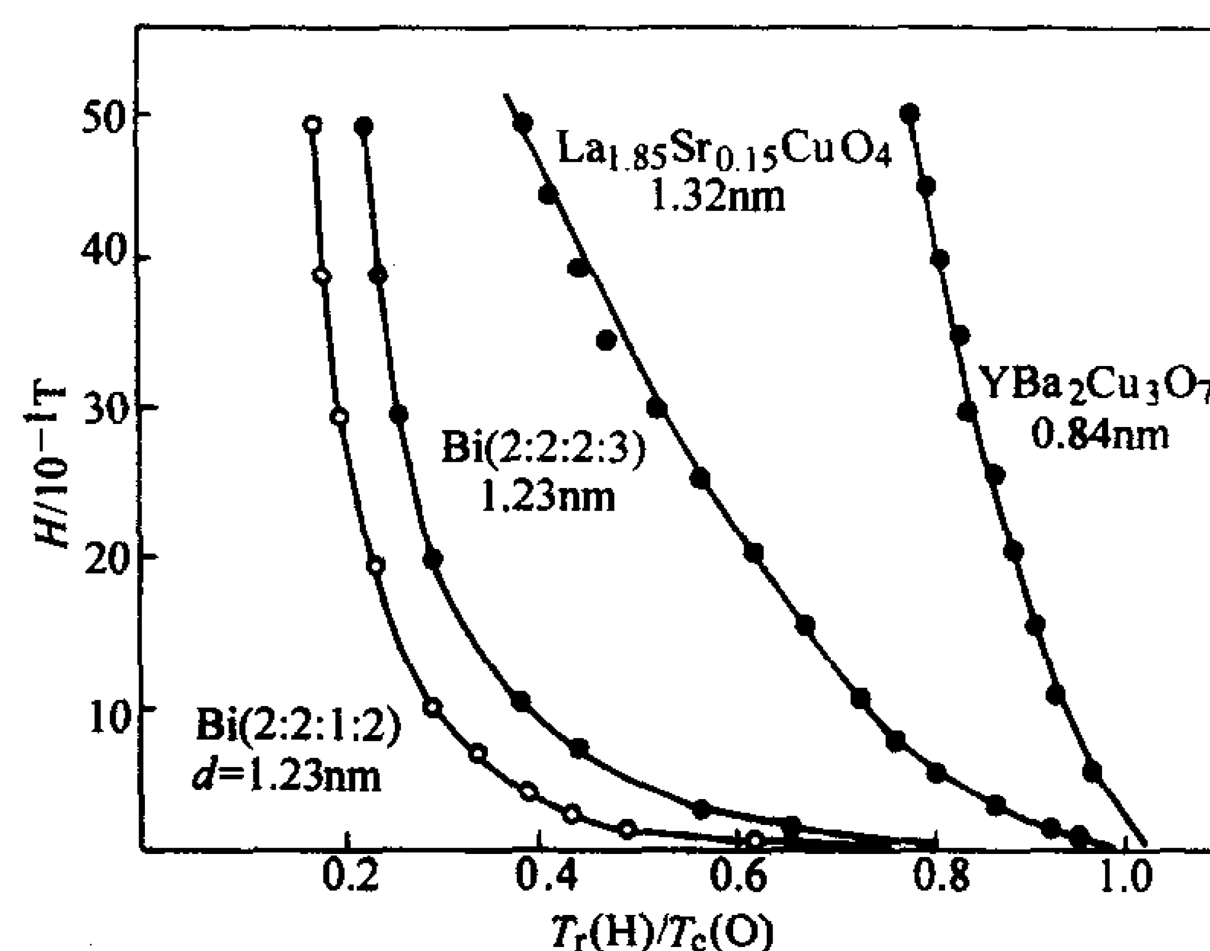


图 3.7-12 不同高 T_c 体系材料的不可逆线
磁场均平行 c 轴，d 是样品尺寸

3.3 钇系超导体的制备工艺

众所周知，临界温度（T_c）、上临界磁场（H_{c_2}）和临界电流密度（J_c）是实用超导材料三个最重要的基本参数。为提高 T_c、氧化物超导体的临界电流密度和不可逆场，人们在探索制备实用型 Y123 超导材料的工艺方法上已经取得了很大的进展。Y123 超导体带材的液氮温区的 J_c 已增至10^6 A/cm^{2}以上，成为第二代高温超导体线材，多个商业渠道可以提供优质的 Y123 超导体粉体、单晶、薄膜、块材等材料。

3.3.1 制粉

重现性地合成具有最佳超导性能的 Y123 等稀土铜氧化物超导粉，是开发应用稀土高温超导体的最关键的第一步。目前合成 Y123 粉的技术主要包括普通的固相反应法、沉淀法、等离子体喷涂法、冷冻干燥法、喷射干燥法、燃烧合成法、溶胶-凝胶法、醋酸盐法及火焰合成法等多种方法。目前已能制备形状为等轴或球形、结构上为单晶或多晶及碳和

氮等杂质含量极低的、具有确定组成或相组合（如引入 Y_2BaCuO_5 即211相以提高钉扎力）的小于1 μm的超细粉。Y123粉主要用于制造熔融加工技术产品（如磁浮器）和烧结产品（如溅射靶和激光烧蚀靶），为制造薄膜、带（线）材和块材提供初级产品。实际上，全世界十几年来围绕高温超导商品化所从事的工作，就是开发制造长带（线）的工艺和开发生长电子器件用薄膜的工艺。显然，制粉技术的商品化为这两个领域走向批量生产铺平了道路。

3.3.2 块材

经过十几年的发展，Y123超导块材取得了很大的进展，首先表现在 J_c 值的提高。由于Y123超导体具有的各向异性和短的相干长度，造成超导晶粒间的"弱连接"，导致块体的 J_c 值较低。Y123弱连接的出现是由于形成大角度晶界而阻碍超导电流通过，避开弱连接的主要途径是织构化。1988年，熔融织构（MTG）工艺首先在这方面取得了突破，随后又相继发展出液相处理法（LPP）、淬火熔融生长（QMG）、改进的熔融结晶处理（MMCP）和粉末熔化处理（PMP）等熔化工艺，使 J_c 值超过了 10^5 A/cm²（77 K，1 T）。G. Krabbes等在熔融织构的Y123中用Zn替代Cu，发现临界电流密度 J_c 有较大的提高。在77 K时捕获的磁场也增大，如图3.7-13、图3.7-14所示。如在PMP制备工艺中，采用211与 $BaCuO_2$ 及CuO为初始粉末，在超导体中引入了弥散分布的细小211粒子，这种细小211粒子一方面提供了钉扎力，另一方面又抑制了微裂纹的产生。另外，在123相晶体中引入了高密度的层错和位错作为有效的磁通钉扎中心，使 J_c 值大幅度提高。Y123超导块材的性能提高见图3.7-15。

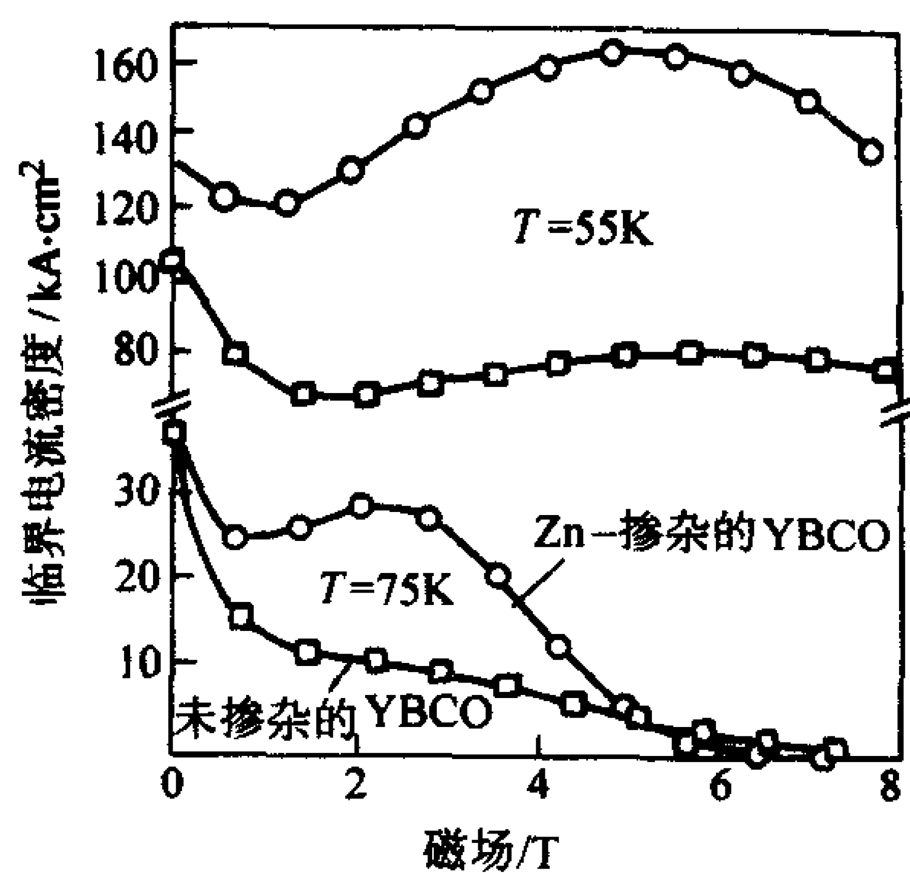


图3.7-13 MMCP法熔融织构的Y123和Zn掺杂的Y123在75 K和55 K临界电流密度和磁场的关系

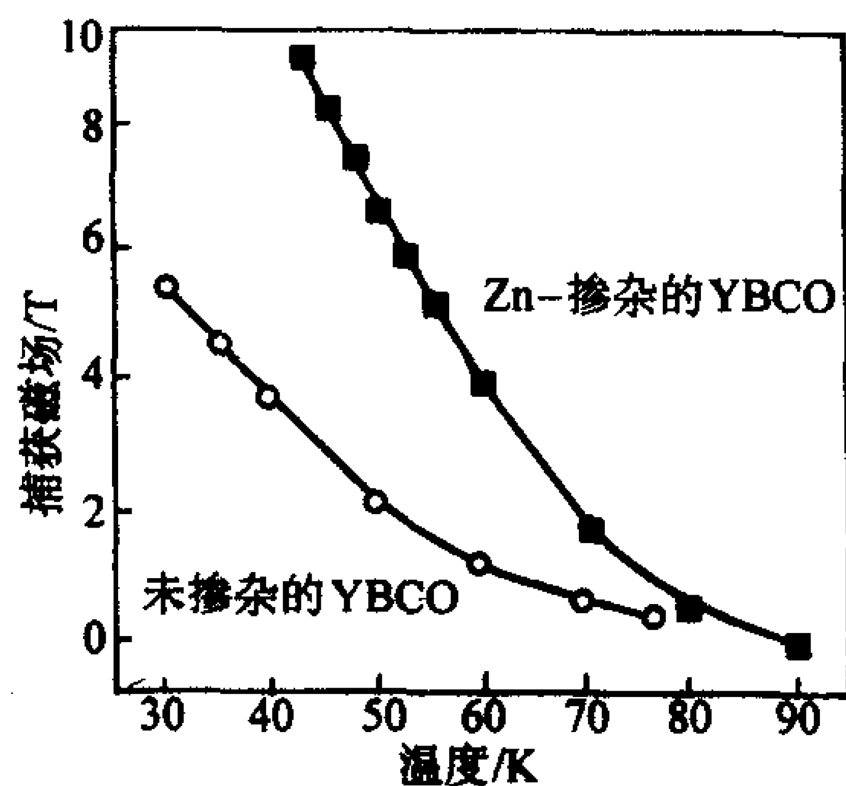


图3.7-14 Y123和Zn掺杂的Y123的温度对捕获磁场的影响

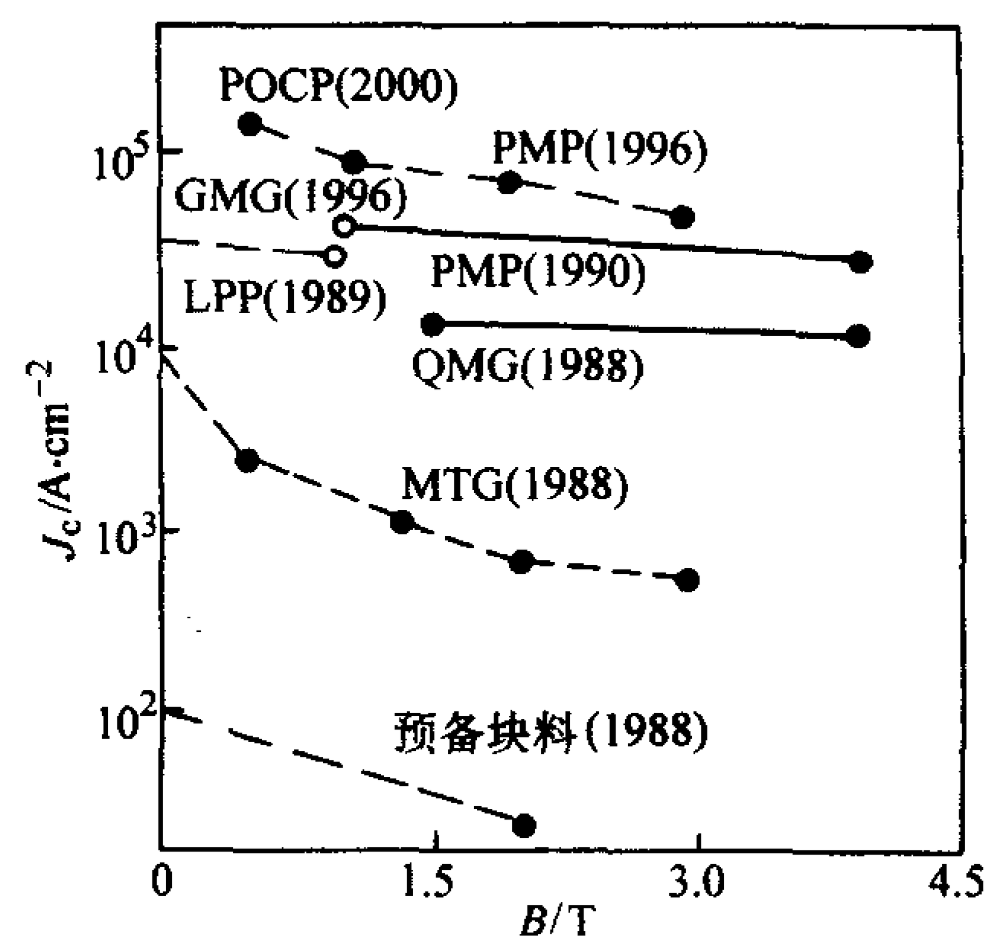


图3.7-15 几种熔化工艺研制的Y123样品 J_c 的比较

与Y123相比，Y124在块材状态不存在热稳定问题，它具有严格的化学计量比。Y124的 T_c 约为80 K，但用钙代替部分钇可使 T_c 提高到90 K。Y124和Y247必须在一定的高氧压条件下合成，最近人们在一般的氧压（0.1 MPa）下通过固相反应成功地合成了Y124块材，并且不必采用专门的烧结技术。

另外，对同属 $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 系列的 $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 和 $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 等氧化物的研究表明，轻稀土钡铜氧化合物LRe123（LRe指轻稀土中的Nd、Sm、Eu、Gd）经适当加工制成的块材，表现出比Y123系材料具有更大的临界电流密度 J_c、更强的磁通钉扎力。在这类材料中，随着 J_c 值提高，可捕集非常高的磁场（在77 K，大于5 T）。图3.7-16给出了Y123与LR123的临界电流密度的比较。但是由于不同的液相成分、生长温度和氧偏压的影响使Re123（Re＝Nd，Sm，Eu，Gd）显示较低的 T_c 和较宽的 ΔT。人们采用氧控制的熔融织构法（OCMG）有效地克服了上述缺点。同时，Nd123块材的加工速率比Y123块材快50倍（在温度梯度下于空气中），故LRe123更适合批量生产。由于轻稀土钡铜氧块材较Y123有较大的临界电流密度和更强的磁通钉扎力，因此必将推动高温超导块材在电力、储能、运输系统等方面的应用。

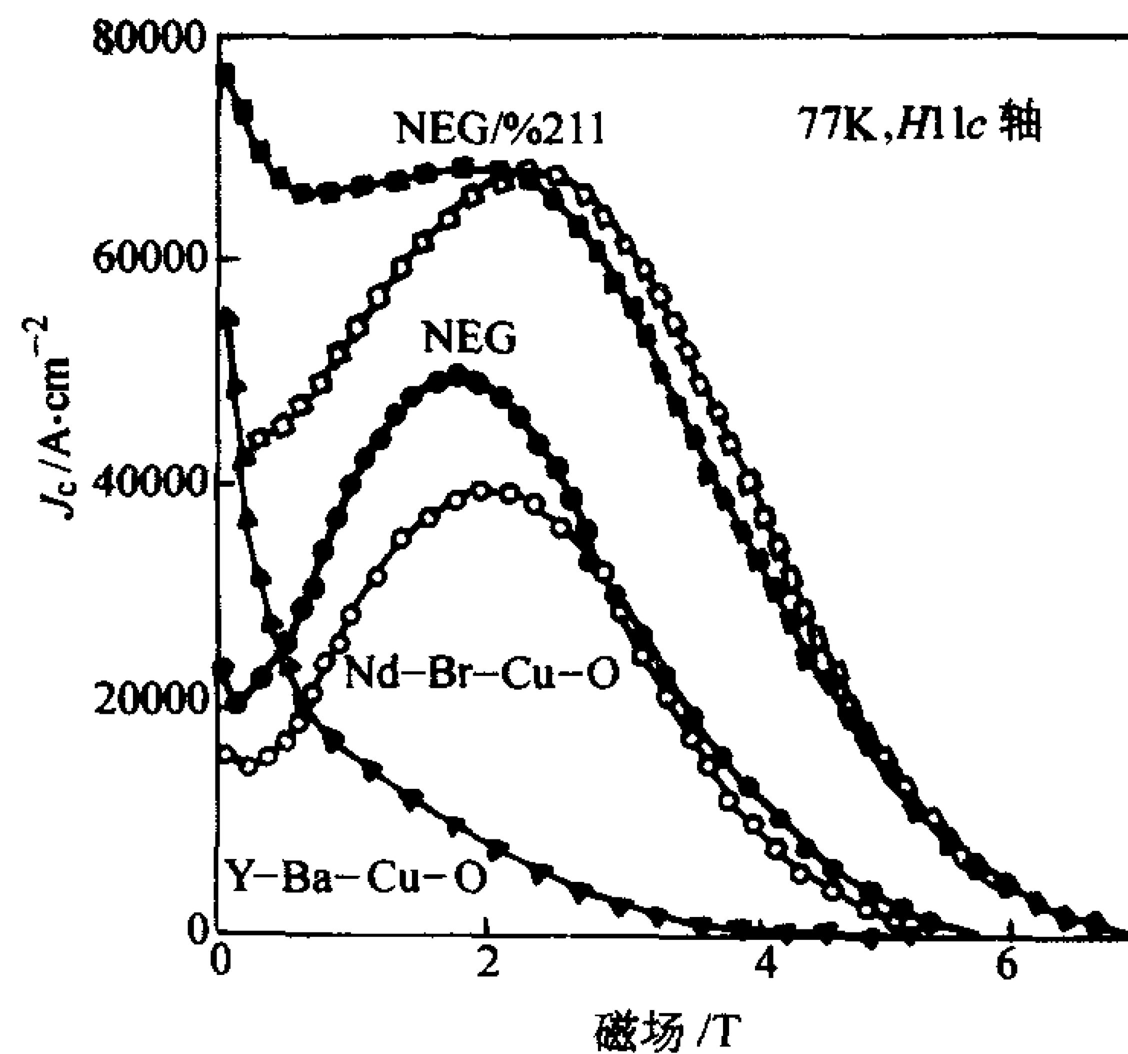


图3.7-16 块材Y123与LR123的临界电流密度的比较

3.3.3 单晶

为了揭示氧化物超导体的超导机制和寻求更高 T_c 的新材料提供指导，需要对这些氧化物进行精确的物理测量，要获得反应内禀特性的数据就必须使用高质量的单晶。Y123单晶的生长主要是通过各种类型的助溶剂，但是由于各种因素的影响要获得高质量的单晶却十分困难。人们采用 $BaZrO_3$ 坩埚，在高氧压下制备出较纯的Y123、Y124和Y247单晶。后来人们采用SRL-CP（溶质富液相晶体提拉）法能够制备出较大尺寸Y123单晶，沿 ab 面及 c 轴方向测试的 T_c 均为90 K。但是，制备后未经任何处理的单晶，其 J_c 一般较低。

如早期报道磁测量的 J_{cm}（4.2 K，0 T）仅为 10^4 A/cm² 量级，而 J_{cm}（77 K）几乎为零。L. Civale 等用 Sn^+ 辐照 Y123 单晶，J_c 提高到 10^5 A/cm²（77 K，4.5 T）。

与 Y123 相比，由于轻稀土氧化物 LRe123（LRe = Nd，Sm，Eu，Gd）具有较高的超导转变温度（T_c）、临界电流密度（J_c）和不可逆场（H_{irr}），人们发展了很多方法制备高质量和大尺寸的 Re123 单晶。如利用 Top-seeded Solution Growth（TSSG）、Travelling Solvent Floating Zone（TSFZ）和 Flux-growth（FG）等方法。X. Yao 等用 TSSG 生长法通过控制液相成分的比率和生长温度制备了高 T_c 的 Nd123（T_c = 94 K）和 Sm123（93 K）单晶。其中 Sm123 的单晶尺寸达到 23 mm × 22 mm × 19 mm，生长速率 0.13 mm/h。M. R. Koblischka 等对 Nd123 单晶的临界电流密度和不可逆场进行了研究，并且和控氧生长的 Nd123 块材样品进行了比较，发现两种样品都出现明显的鱼尾效应，与 Zn 掺杂的 Y123 相比，峰的最大值 J_c 对应一个较大的磁场。另外，在单晶中观察到第二个峰效应，如图 3.7-17、图 3.7-18 所示。从图 3.7-17 看到 $T < 70$ K 时单晶的不可逆场较大，这可能是单晶的鱼尾效应 H_p 的影响造成的。如图 3.7-19 所示，Ito 和 Tamaki 等采用浮区法（TSFZ）制备了 Ca 和 Zn 掺杂的 Nd123 单晶，发现 Ca 和 Zn 同时掺杂，临界电流密度和不可逆场都增大。

高质量、大尺寸 Y123 和 LRe123 单晶的制备，将给薄膜器件的研制、物性研究及揭示高温超导机制带来很大便利，尽管现在可以稳定制备较大尺寸的 Re123 单晶，但为了尽快推动超导器件的发展，还需要合成更大尺寸、更高质量的单晶，此外，还需要加快单晶的生长速率。同时大尺寸、好的表面形貌、高的纯度、很好的均匀性和低的晶体缺陷的高质量单晶可以作为优质的高温超导薄膜基底，大尺寸氧化物超导单晶制造技术的发展也促进了超导器件的开发。

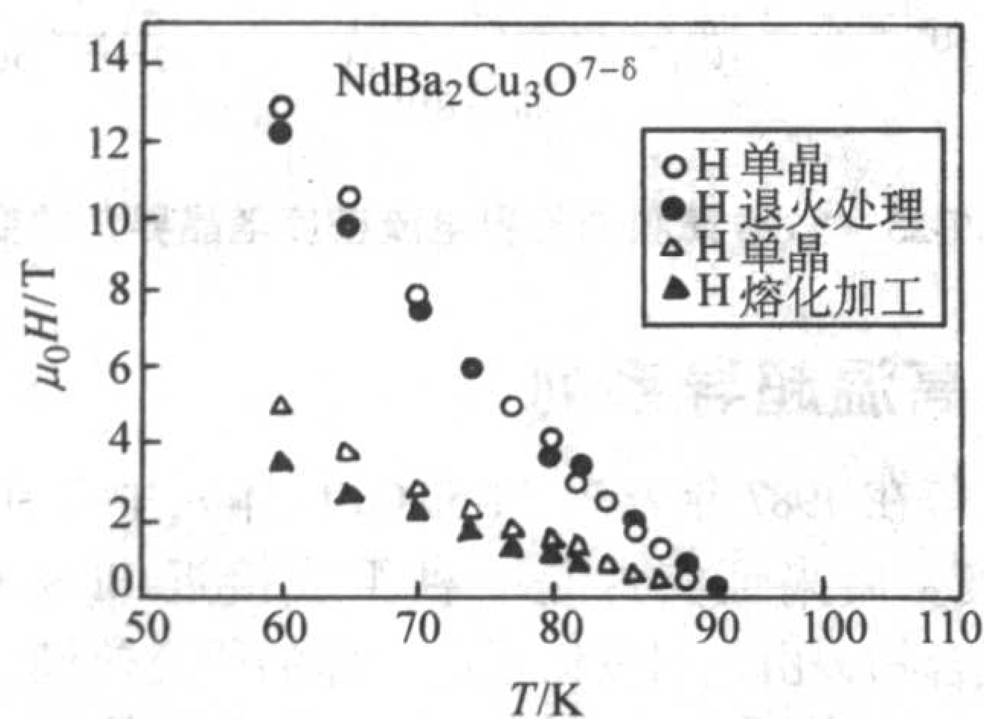


图 3.7-17　$NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 单晶和块材的不可逆场 H_{irr} 和鱼尾峰的峰位置 H_p 与温度的关系的比较

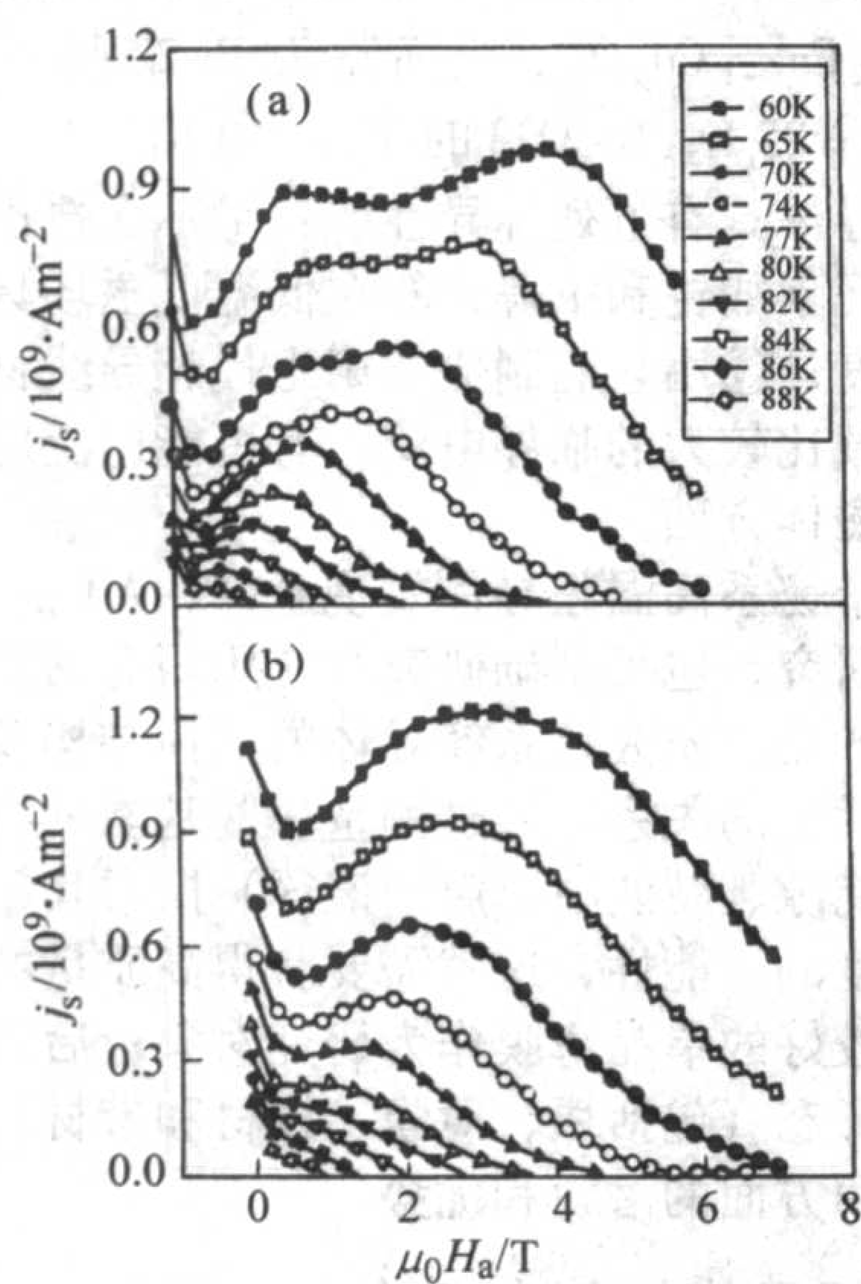


图 3.7-18　$NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的临界电流密度与磁场的关系

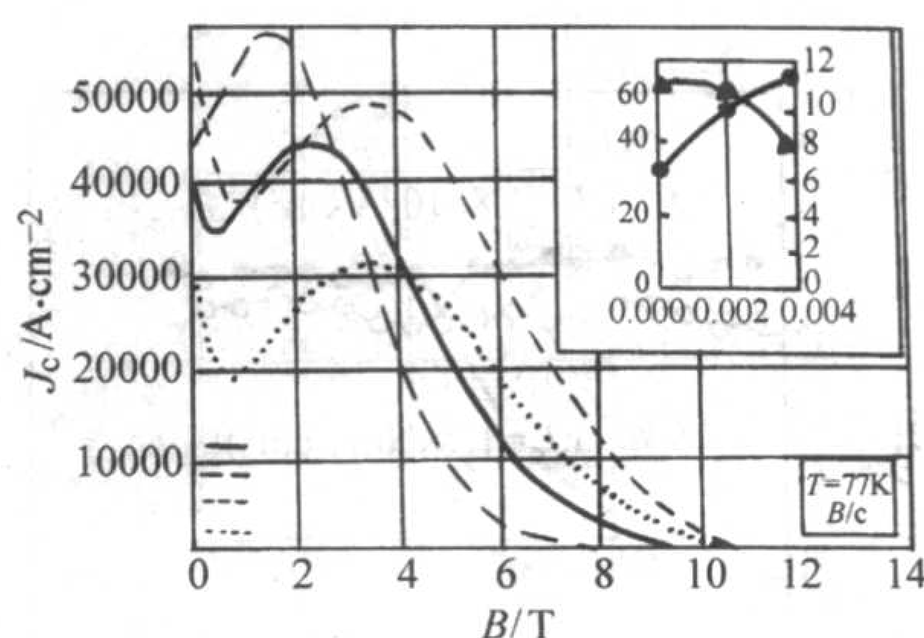


图 3.7-19　T = 77 K，B // c 的 $Nd_{0.98}Ca_{0.02}BaCu_{3-y}Zn_yO_{7-\delta}$ 的临界电流密度与磁场的关系

3.3.4　涂层带材

以 Y123 系超导材料为主的稀土类钡铜氧化物超导体具有较高的不可逆温度线，其 J_c 在外加磁场和高温下没有严重的退降，Y 系涂层带材被称做继 Bi 系带材后的第二代涂层超导带。其基本构造如图 3.7-20 所示，它主要由织构的金属衬底、缓冲层、超导层和稳定层构成。衬底材料主要采用 Ag、Ag-Cu/Ag-Ni 等柔性金属带，用 YSZ、CeO_2、$Zr_2Gd_2O_7$ 等作缓冲材料。采用表面氧化沉积（SOD）、双离子束辅助沉积（IBAD、辊轧辅助双轴织构基带（RABiTS）、倾斜基板沉积（ISD）等技术，J_c 值均可超过 10^5 A/cm²（77 K，0 T）。最高的 J_c 值达到 5×10^6 A/cm²（77 K，0 T）。如图 3.7-21、图 3.7-22 所示，如 Y. Iijima 等采用上述方法，制备出 10 m 长、临界电流密度超过 10^5 A/cm² 的涂层导体。目前利用脉冲激光沉积（PLD）和 MOCVD 等方法制备的 IBAD 及 RABiTS 类 Y123 超导体在强磁场中的 J_c 值均已超过低温实用超导体 NbTi 和 Nb_3Sn 在 4.2 K 的 J_c 值。最近，日本采用 IBAD 或 PLD 等方法在织构的 IBAD - $Zr_2Gd_2O_7$ 衬底上以 PLD - CeO_2 作缓冲层已制备出几十米长，并且有较高的临界电流密度或临界电流的涂层带材，沉积率和临界电流密度都有较大的提高。虽然从目前的研究现状来看，制备长带还存在着一定的技术难度，但这种方法所带来的高 J_c 性能给高温超导体在 77 K 温区实现强电应用展示了美好的前景。Y123 超导带的应用预计会大幅度降低电力设备的规格，明显提高其工作性能，同时 Y123 涂层金属带也是薄膜生长工艺取得明显进展的另一个领域。

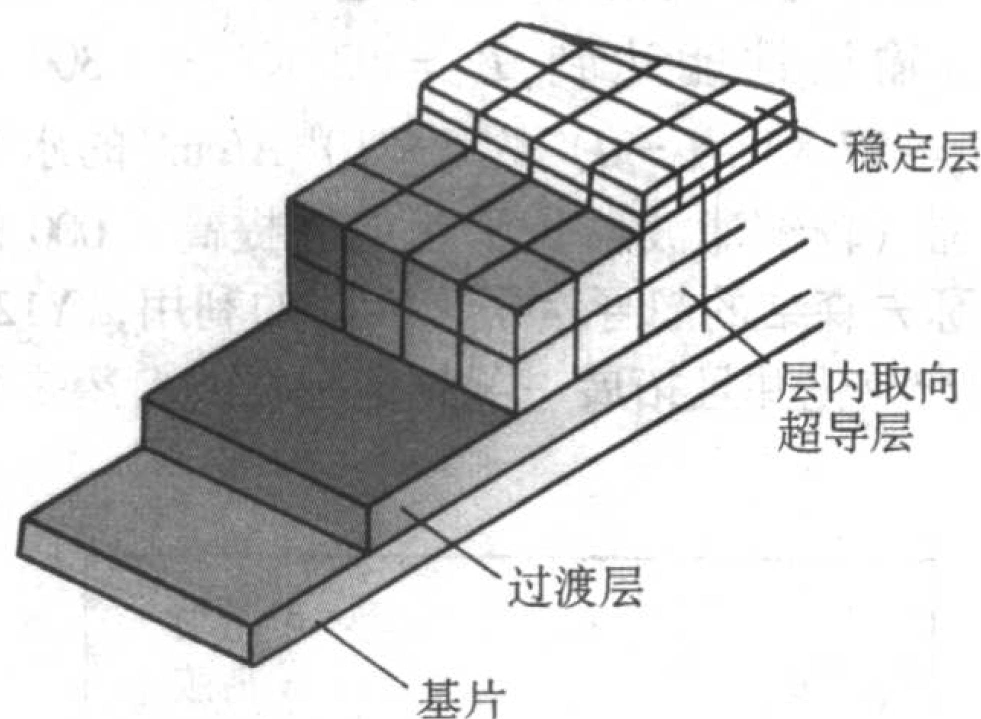


图 3.7-20　涂层导体的基本构造

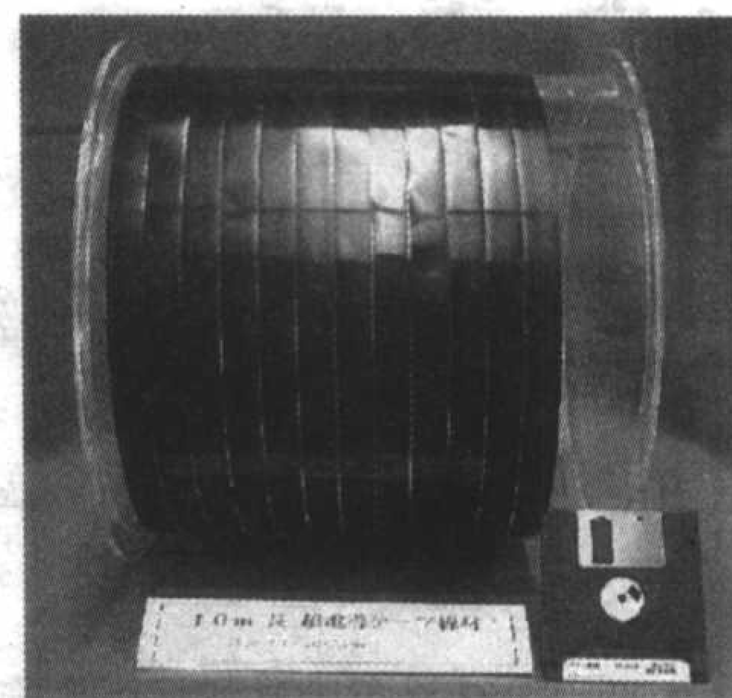


图 3.7-21　沉积在 Ag-Cu/Ag-Ni/Ag-Cu 上的 10 m 长的 Y123 涂层带

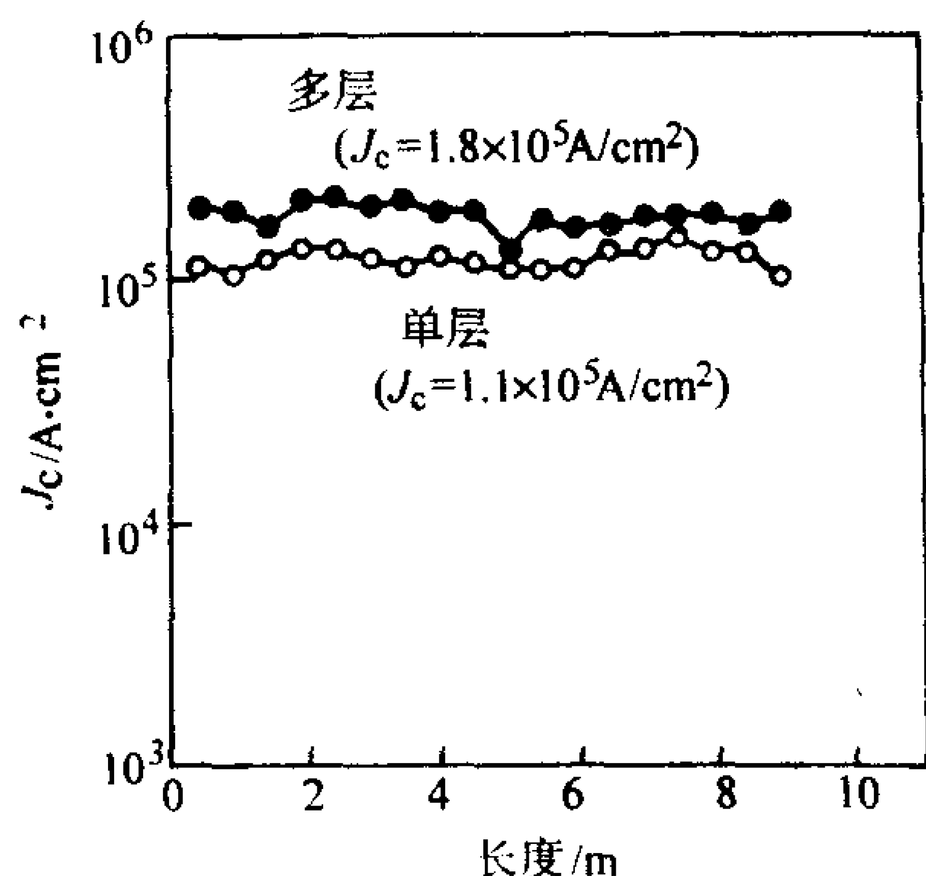


图 3.7-22 用 PLD 方法在 Ag-Cu/Ag-Ni/Ag-Cu 上沉积的 10 m 长的 Y123 带 J_c 的分布

3.3.5 薄膜

YBCO 薄膜在微电子器件制造中有广泛的应用潜力，同时，由于薄膜的表面平整、取向排列好与结构完整，易于获得较高的 J_c，因此发展很快。目前已出现多种薄膜生长技术，如金属有机化学气相沉积技术（MOCVD）、溅射技术、共蒸发技术和脉冲激光沉积技术（PLD）等。图 3.7-23、图 3.7-24 分别是在 STO 单晶上生长的 Y123 薄膜和利用 IBAD 方法制备的 Y123 涂层带的临界电流密度和不可逆场的关系图。与涂层带材相比，Y123 薄膜的不可逆场和临界电流密度都较大。与 Bi2223 超导体相比，Y123 超导体的层间耦合更强，影响临界电流密度的因素主要是晶界之间的弱连接。如图 3.7-25 所示，根据公式 $J_c \propto \exp(-\theta/\theta_0)$ 和 $J_c \propto d^{-1/2}$，d 表示薄膜的厚度，在薄膜制备技术中，提高临界电流密度的主要方法就是减小微定位角 θ，也就是使晶轴高度定向排列，其次是减小薄膜的厚度。在薄膜生长方面，由于实现了晶粒在 a/b 面的面内取向排列，提高了控制薄膜成分的精度以及开发了能沉积大面积薄膜的系统，使 Y123 薄膜的质量明显提高。高质量的外延 Y123 薄膜的 T_c 在 90 K 以上，零磁场下 77 K 时，临界电流密度 J_c 已超过 1×10^6 A/cm^2。目前 Y123 薄膜的电输运性能达到 T_c = 92 K；ρ（300 K）约 150 μΩ·cm；J_c（77 K，H = 0）约 5×10^6 A/cm^2 的水平。由于 YBCO 滤波器（较铜滤波器抗干扰能力提高 1 000 倍）及采用 YBCO 约瑟夫森结的超导量子干涉器的利用，Y123 薄膜的生产将成为产业化并且拓展一条越走越宽的希望之路。

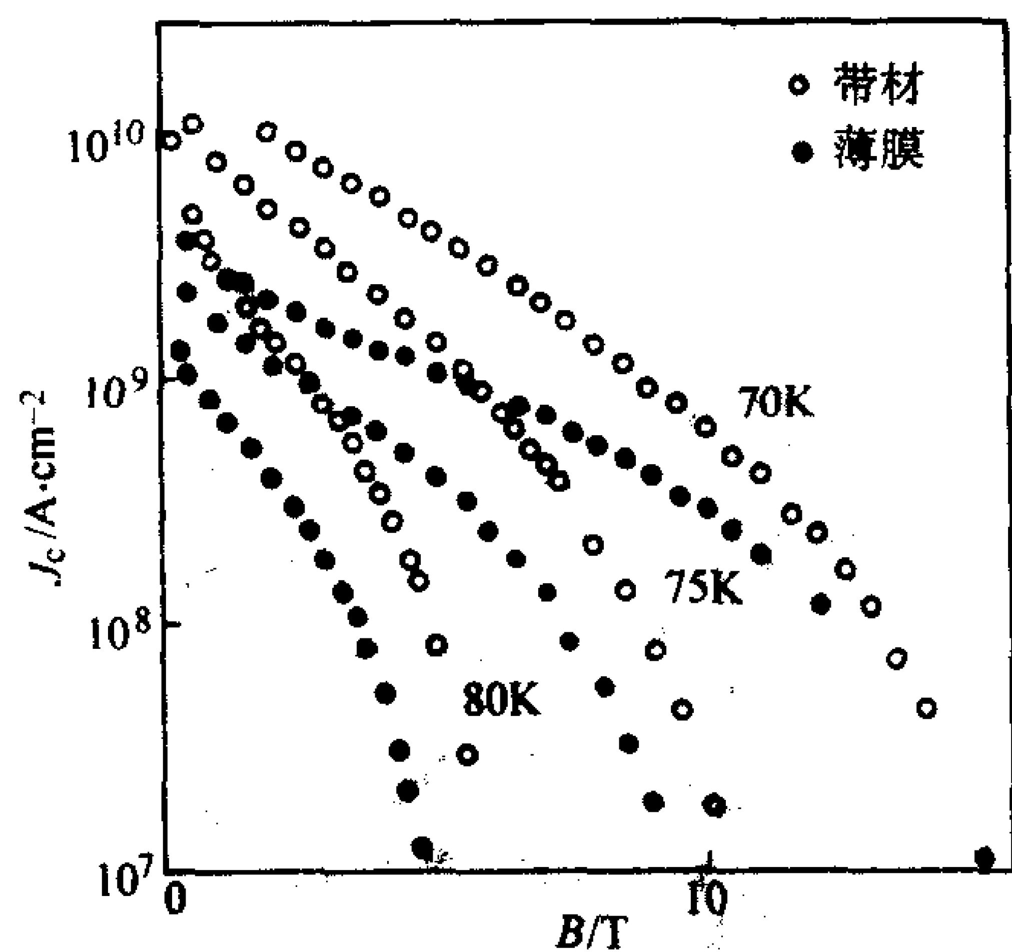


图 3.7-23 Y123 涂层带材和薄膜的临界电流密度的比较

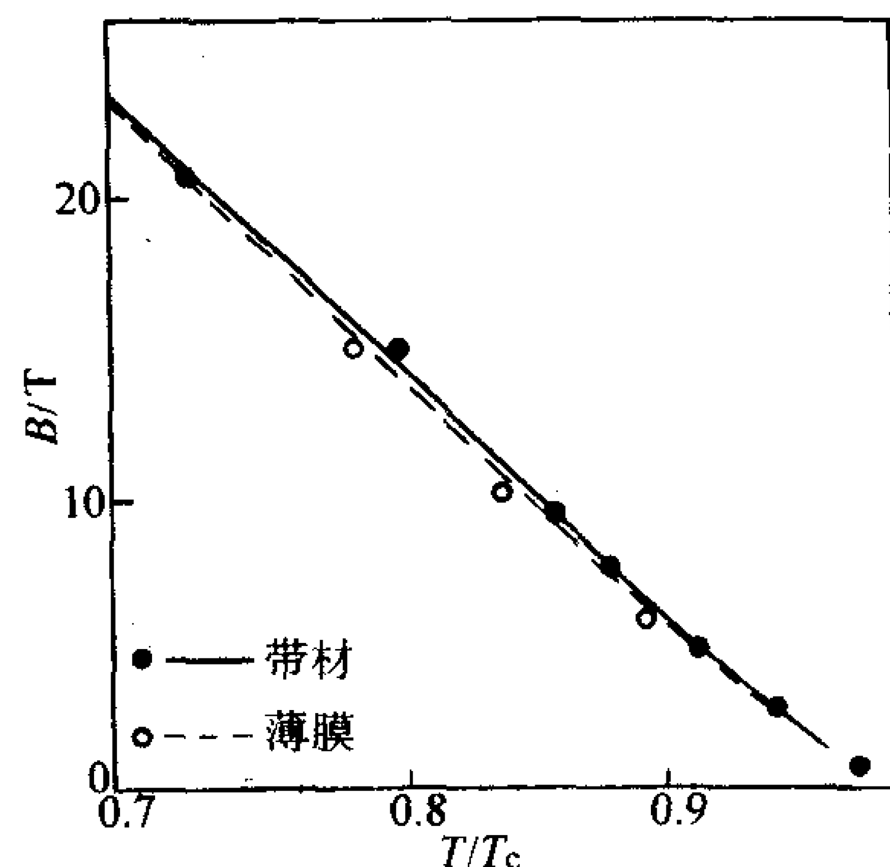


图 3.7-24 Y123 涂层带材和薄膜的不可逆场比较

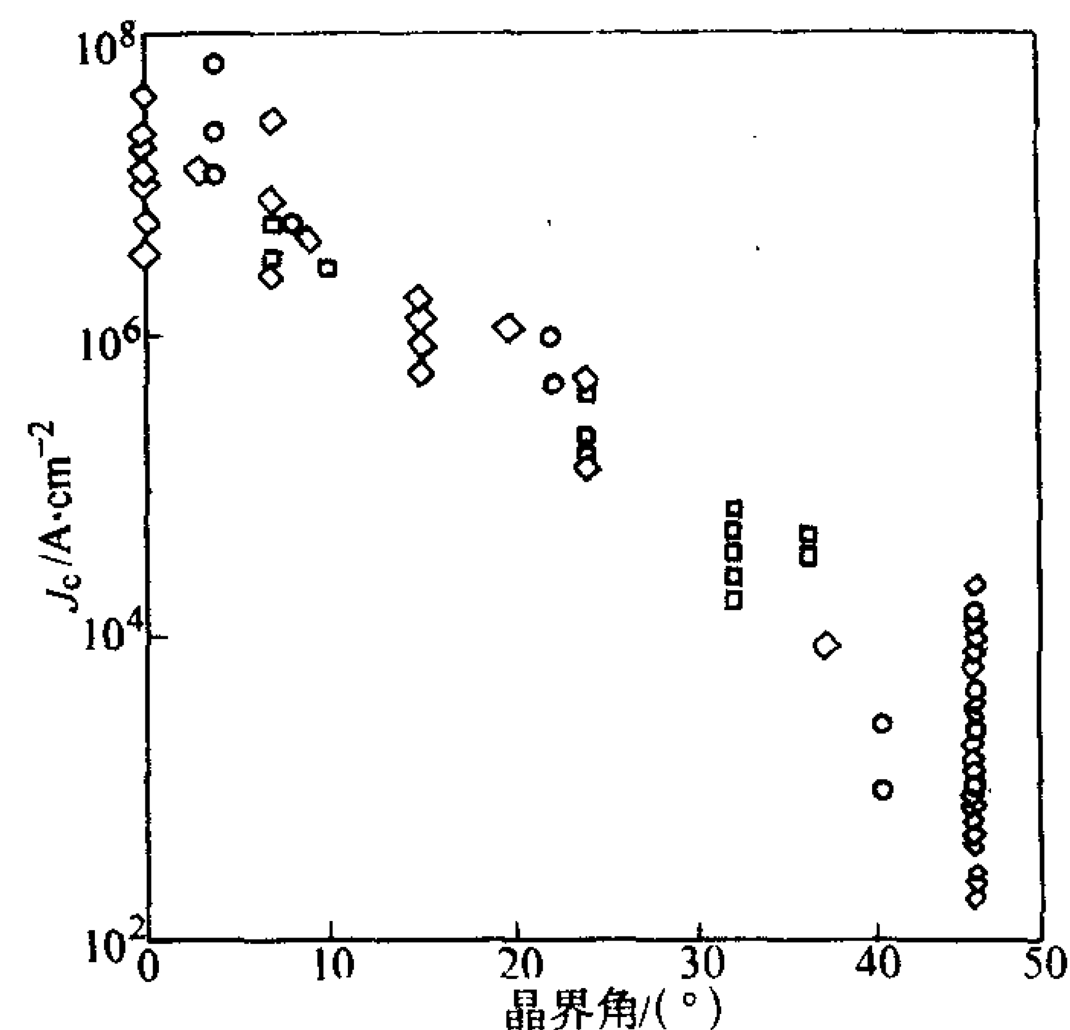


图 3.7-25 Y123 薄膜的临界电流密度随晶界角的变化

4 铋系高温超导系列

Michel 等在 1987 年发现 Bi-Sr-Cu-O 体系中存在 T_c = 10 K 的超导转变，后来证实这是一种组成接近 $Bi_2Sr_2CuO_6$（Bi-2201）的化合物，由此引发铋系超导体的研究热潮。Maeda 等在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中发现第一个临界温度高于 100 K 的高温超导体，结构分析证明，样品是 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$（Bi-2212）和 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$（Bi-2223）两相的混合相。铋系超导体的表达式为 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$［简写为 Bi-22（$n-1$）$n$］，其中 Bi-2212 的 T_c = 85 K，Bi-2223 的 T_c = 110 K。

铋系超导体具有下列优异性能：①不含造价昂贵的稀土元素及有毒元素如铊和汞等；②在低温低磁场具有比较高的超导临界温度；③用它们制成的第Ⅰ代超导线材或带材可以在低温区承载比较大的临界电流，有可能广泛应用在电力传输和绕制强磁体方面。

从第一个铋系高温超导体发现至今，人们对这个体系开展了大量的研究，包括基础研究和应用研究两部分。前者主要指从微观的角度研究铋系超导体的晶体结构及化学元素替代等与超导性能的关系，通过测量一些基本的物理参数（包括比热容、能隙、赝能隙、声子谱等）探索其超导机理及提高其临界温度的可能性，这就需要获得高质量的单晶，至少也是取向比较好的单晶薄膜作为研究对象；后者主要指研究和制备各种形态（包括块、薄膜、线材和带材）的铋系超导体及其在应用方面的潜力和优势。

4.1 铋系超导体的基本结构

从晶体结构的观点来看，铋系高温超导体包括三个等结

构的、通式为 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$（$n=1,2,3$）的化合物，分别用 Bi-2201、Bi-2212 和 Bi-2223 表示。其晶体结构如图 3.7-9(5) 所示，它们均具有相同的电荷库结构，差别在于不同组元所含［CuO_2］平面的个数不同。它们都具有层状结构，堆垛顺序为 $Bi_2O_2-SrO-CuO_2-(CaCuO_2)_{n-1}-SrO-Bi_2O$。Bi-2212 可看成是在 Bi-2201 的层状结构中，在［CuO_2］平面导电层区引进一个 $CaCuO_2$ 无限层单元，而 Bi-2223 可认为是在 Bi-2212 的基础上再增添一个 $CaCuO_2$ 无限层单元。后来人们又尝试继续增加 $CaCuO_2$ 单元的数目，得到了 $Bi_2Sr_2Ca_3Cu_4O_{12}$（Bi-2234），而制备单相的 Bi-2223 和 Bi-2234 样品通常需要加入 Pb 来稳定其结构。

较精确的组成分析表明，铋系超导化合物的组成是很复杂的，常常伴有元素之间互相固溶的现象。结构中常含有过量 Bi 并占据 Sr 和 Ca 的位置，Sr 位置上常有少量缺位，两个 Bi-O 层之间又可能包含非化学计量比的氧。因此，实际化学式应为 $Bi_{2+x}Sr_{2-y}CuO_{6+\delta}$ 和 $Bi_{2+x}Sr_{2-y}Ca_{1-z}Cu_2O_{8+\delta}$ 等。

铋系超导体的最显著结构特征是具有无公度调制结构（incommensurate modulation structure），电子衍射图和高分辨电子显微镜像上很容易看到这种调制结构，这也是区别于其他高温超导体的地方。铋系调制结构的起因是复杂的，和成分、电荷、占有率等有关，至今仍无明确的结论。一般认为，两个 Bi-O 层的间距特别长，约 0.32 nm，很容易吸收过量 O 原子。调制结构产生于两个 Bi-O 层中，Bi 在 c 轴方向有明显的位移并形成波状排列，此种结构的形成与 Bi^{3+} 的 $6s^2$ 孤对电子有关。它的周期通常小于 5 个基本晶胞，因为这种超结构只产生于 Bi-O 层中，它对［CuO_2］平面的超导性没有直接影响。

表 3.7-5～表 3.7-7 列出了 Bi－22（$n-1$）n 超导体系的基本结构参数和 T_c 的数据。

表 3.7-5 Bi－2201 的结构化学参数

T_c 约 10 K，a 约 0.536 2 nm；b 约 0.537 nm；c 约 2.462 nm，空间群为 Amaa（Cccm，No.66）

项目	位置	x	y	z
Bi	8l	0	0.275	0.066
Sr	8l	0.5	0.248	0.180
Cu	4e	0.5	0.75	0.25
O (1)	8h	0.75	0.5	0.246
O (2)	8l	0	0.226	0.145
O (3)	8l	0.5	0.334	0.064

表 3.7-6 Bi－2212 的结构化学参数

T_c 约 80 K，a 约 0.541 nm；b 约 0.542 nm；c 约 3.093 nm，空间群为 A2aa（Ccc2，No.37）

项目	位置	x	y	z
Bi	8d	0	0.239	0.445
Sr	8d	0	0.737	0.358
Ca	4c	0	0.75	0.25
Cu	8d	0	0.264	0.304
O (1)	8d	0.25	0.011	0.311
O (2)	8d	0.25	0.490	0.291
O (3)	8d	0	0.269	0.377
O (4)	8d	0.378	0.360	0.439

表 3.7-7 Bi－2223 的结构化学参数

T_c 约 110 K，a，b 约 0.38 nm；c 约 3.71 nm，空间群为 I4/mm

项目	位置	x	y	z
Bi	4e	0	0	0.21
Sr	4e	0.5	0.5	0.16
Ca	4e	0.5	0.5	0.05
Cu (1)	2a	0	0	0
Cu (2)	4e	0	0	0.11
O (1)	4c	0	0.5	0
O (2)	8g	0	0.5	0.11
O (3)	4e	0	0	0.16
O (4)	4e	0.5	0.5	0.21

4.2 铋系超导体的元素替代效应

对高温超导体元素替代效应的研究是在保持晶体结构类型不变的情况下，通过替代不同格点上的离子，观测晶体结构、电子结构、正常态和超导态性质的变化，特别是与超导临界温度的关联。高超导体中临界转变温度 T_c 和掺杂引入的载流子浓度值存在抛物线关系，即随着载流子浓度值的增加，材料由欠掺杂的低 T_c 逐渐上升到最佳掺杂浓度时的最高 T_c，之后 T_c 随着载流子浓度的进一步增加逐渐降低为零。实验研究和电子结构计算表明，$Bi_2Sr_2CuO_6$ 中［CuO_2］平面上的空穴浓度远远超过了最佳值，$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 中的空穴浓度也高于最佳值。只有 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 才具有接近最佳值的空穴浓度。当三价稀土元素部分取代 Sr 后，［CuO_2］平面上空穴浓度降低，可导致 Bi－2201 和 Bi－2212 的 T_c 上升。同样，Bi－2212 中的 Ca 被 Y 或 La 部分替代，空穴浓度也会下降，导致 J_c 值增加。

（1）对 Bi 位的掺杂

铋系超导体中应用最普遍的化学取代是用 Pb 部分取代 Bi，它不仅可以稳定其晶体结构，还可拉长以致消除无公度超结构的周期。

Zhang Yuheng 等发现 $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_2CuO_y$ 体系的临界温度可提高到 34 K。他们认为这是由于 Pb 的引入减弱了 Bi－2201 体系中的非公度调制结构，同时调节氧的浓度达到一个最佳值而引起的，并把 Bi－2201 的低临界温度归因于非公度调制结构。用透射电子显微镜，在 Pb 掺杂的 $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 晶体中观察到结构调制的完全消失。

K.K.Uprety 等研究了 Pb 掺杂的 Bi－2212 单晶的磁滞和弛豫行为，发现与未掺杂的纯 Bi－2212 相比，掺杂后的样品具有较强的磁涡流钉扎能力。他们将该现象解释为掺杂后晶体中的增强的约瑟夫森耦合，图 3.7-26 为掺铅样品的磁滞回线。

C.F.Yang 等研究了 Pb 和 S 同时替代 Bi 的（$Bi_{1-2x}Pb_xS_x$）Sr_2（$Ca_{0.7}Nd_{0.3}$）Cu_2O_2，X 射线衍射分析表明该体系是具有正交结构的 1212 相，其中最佳组成比例为（$Bi_{0.6}Pb_{0.2}S_{0.2}$）Sr_2（$Ca_{0.7}Nd_{0.3}$）Cu_2O_2，临界温度为 80 K，具有比 Bi－2212 短的 c 轴。图 3.7-27 为不同掺杂比例的样品的磁化率曲线。

除了用 Pb 替代 Bi 外，M.M.A Sekkina 等研究了用稀土元素 Tb 和 Nd 同时替代 Bi 的结果。他们发现，$Bi_{1-(x+y)}Nd_xTb_yPbSr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 体系在 $x=y=0.1\%$（摩尔分数）时的临界温度最高为 108 K，而在 $x=y=0.2\%$（摩尔分数）时临

界温度最低为101 K。

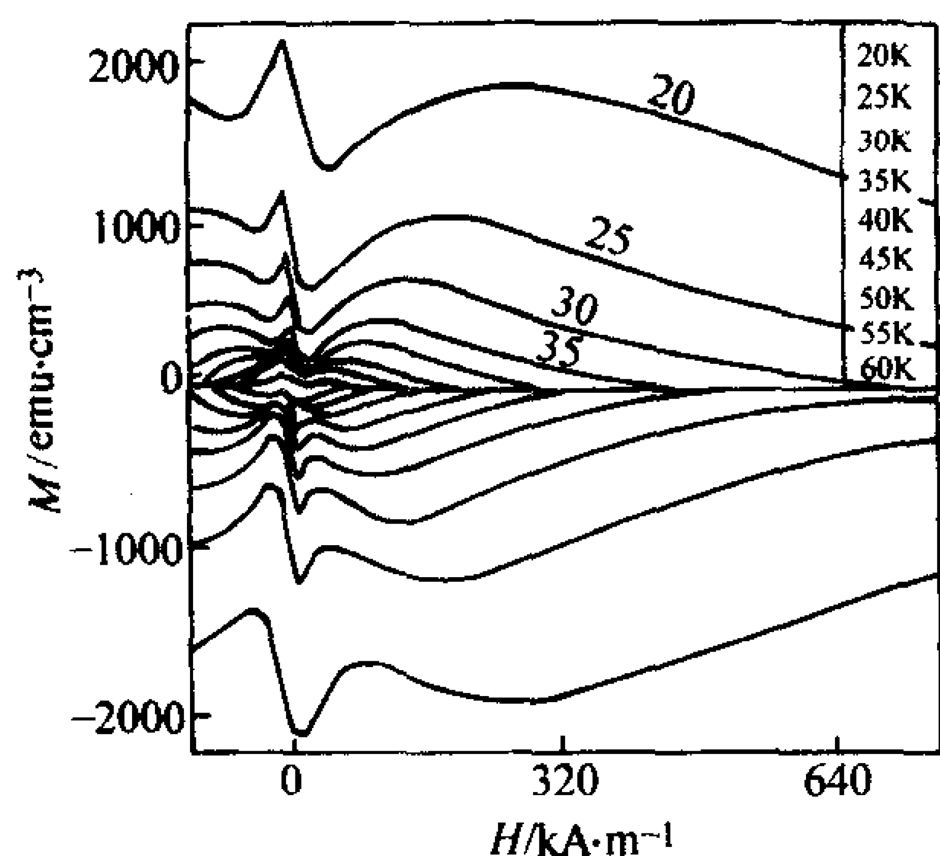


图 3.7-26 掺铅样品在不同温度下的磁滞回线

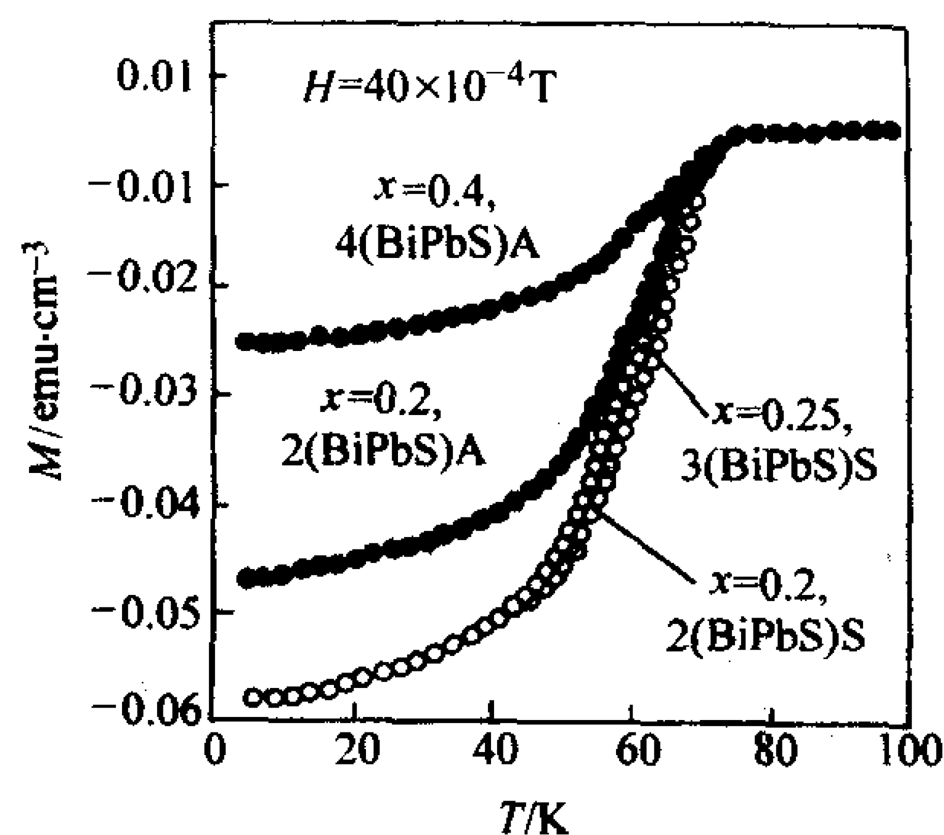


图 3.7-27 不同掺杂比例样品的磁化率

(2) 对 Sr 位的掺杂

H.Salamati 等研究了稀土元素 Pr 取代 Sr 对 Bi－2212 超导体超导特性和层间耦合的影响。通过对 $Bi_2Sr_{2-x}Pr_x$-$CaCu_2O_y$ 体系的研究，他们发现随着 Pr 含量的增加，临界温度 T_c 先是升高而后降低，直至 $x=0.6$ 时 T_c 降为零。并且有效超导体积分数也随着 Pr 含量的增加而减小。他们认为这是由于 Pr 掺杂减弱了［CuO_2］平面的层间耦合所引起的。图 3.7-28 是不同掺杂比例的样品临界温度随 Pr 含量的变化曲线。

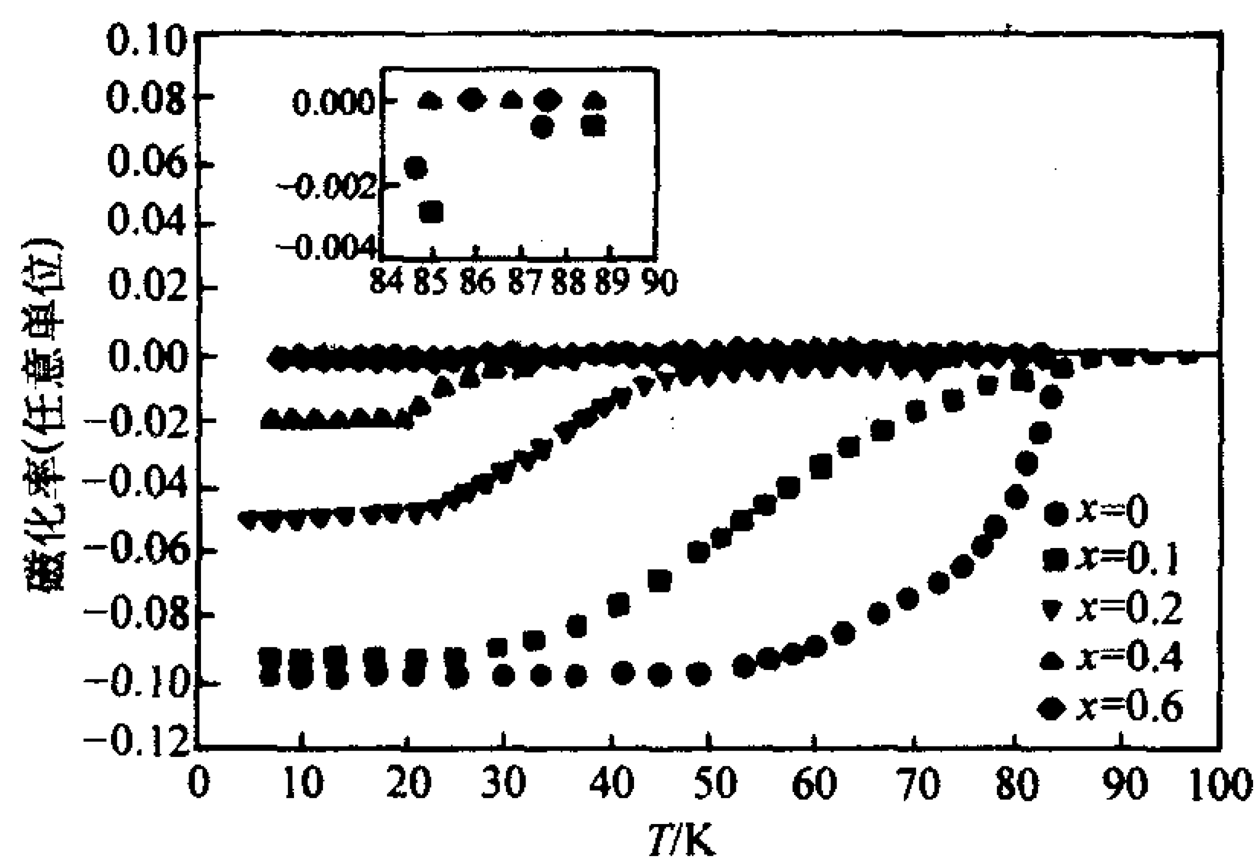


图 3.7-28 样品临界温度随 Pr 含量的变化

A.Yurgens 等测量了 $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+\delta}$ 的隧道谱，发现尽管 $Bi_2(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+\delta}$ 和 Bi－2212 的临界温度差别很大，但是它们的特征赝能隙温度几乎是相同的。说明超导性和赝能隙在高温超导体中可能是相互独立的两个现象。

(3) 对 Ca 位的掺杂

S.J.Feng 等研究了 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}R_xCu_2O_{8+\delta}$ (R = Pr, Gd) 单晶的声子拉曼谱，发现随着 Pr 和 Gd 含量的增加，$O(2)_{Sr}$ A_{1g} 模发生软化，而 $O(1)_{Cu}B_{1g}$ 模随着 Pr 含量增加发生软化，却随着 Gd 含量的增加发生硬化。

X.F.Sun 等采用自生熔剂法制备了 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Pr_xCu_2O_y$ 单晶，他们发现 Bi－2212 晶体的临界温度先是稍微升高，然后随着 Pr 含量的增加而缓慢降低，直至 $x=0.6$ 时超导性完全消失。图 3.7-29 给出了该单晶的临界温度随 Pr 含量的变化。

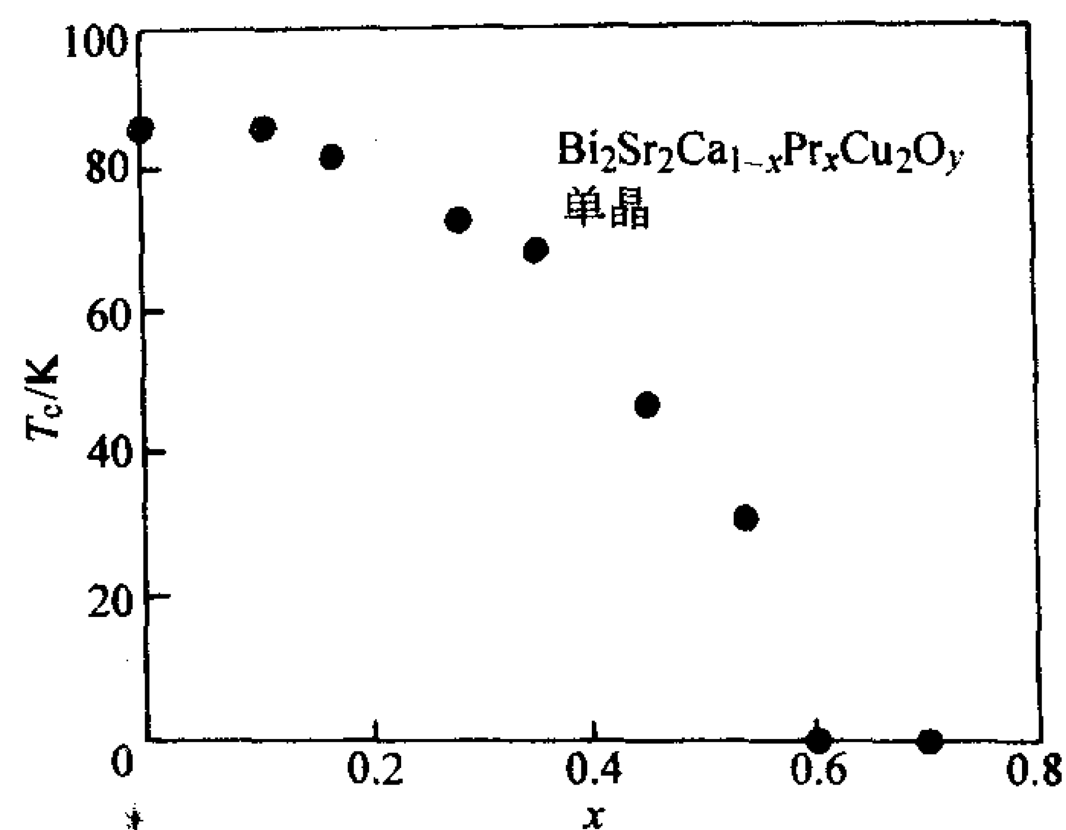


图 3.7-29 单晶临界温度随 Pr 含量的变化

(4) 对 Cu 位的掺杂

一般而言，对［CuO_2］平面的任何掺杂均导致超导电性的破坏，Kawai 等合成的含 Li 的 $Bi_{2.2}Sr_{1.8}CaCu_{1.2}Li_{0.8}O_y$ 样品的临界温度被提高到 98 K，甚至可以高于 100 K。有关 Bi－2212 掺 Li 的物理机制并不清楚，例如 Li 是否真的替代了 Cu 抑或产生了其他的效应，有待深入研究来证实和认识这种不寻常的 T_c 上升。另外很多关于 Cu 位掺杂的工作是 Mn、Fe、Ga 等三价元素对 Cu 的替代，其替代结果都使临界温度降低，图 3.7-30 是用 Fe 替代 Cu 得到的不同掺杂比例样品的电阻率随温度的变化曲线。

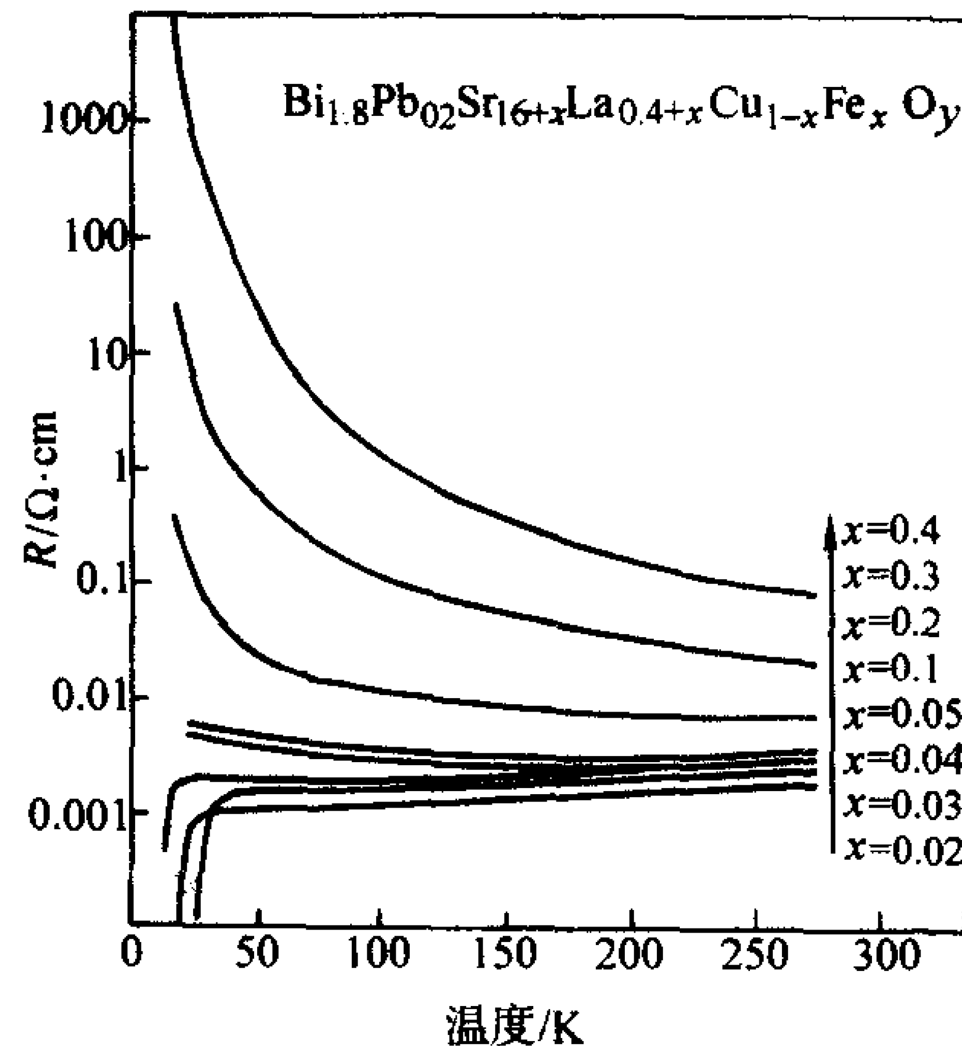


图 3.7-30 Fe 替代 Cu 的 Bi-2201 的 R-T 曲线

4.3 铋系超导体的制备

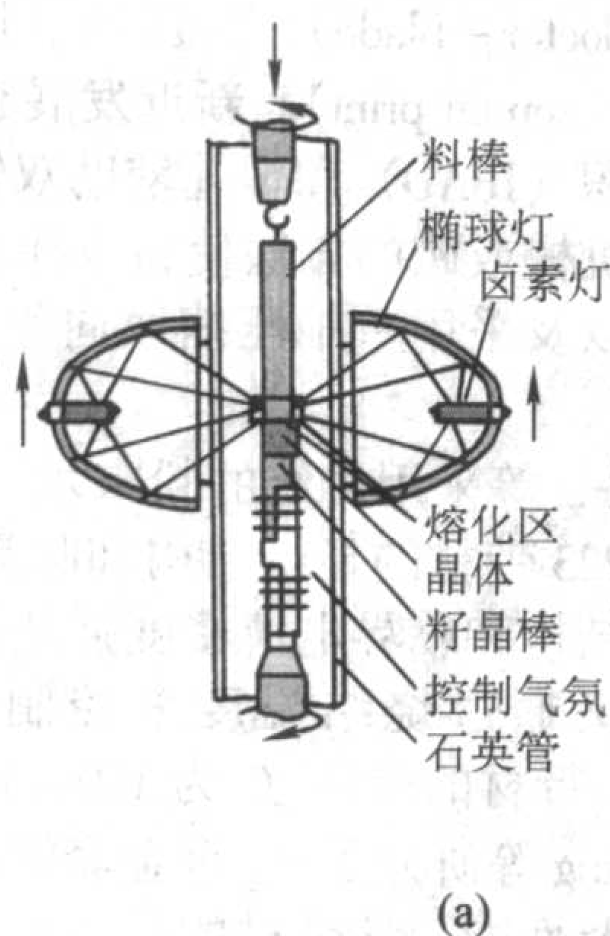
4.3.1 单晶

制备单晶的目的主要是为了满足基础理论研究的需要，通过对单晶一些基本物理参数的测量可以探索超导机理及提高超导性能的途径。目前为止文献上报道的生长铋系超导体单晶的工艺包括自生熔剂（self－flux）法、氯化钾熔剂（KCl－flux）法、垂直布里奇曼（vertical Bridgman）法和移动溶剂浮区（traveling solvent floating zone）法等。

值得注意的是德国马克思－普朗克研究所的B.Liang等在制备铋系超导体单晶方面做了大量优秀的工作。他们主要采用移动溶剂浮区（TSFZ）法在不同的条件下制备了各种尺寸的铋系

超导单晶。比如，他们在高氧压条件下生长出尺寸为 28 mm×6 mm×2.5 mm 的 Bi-2201 单晶。X 射线衍射分析表明该晶体具有赝四方结构。磁化率测量表明单晶的临界温度随着 Bi/Sr 的比例和氧压的变化在 3.5~8.5 K 之间变化。图 3.7-31 为生长单晶的设备示意图（a)，用该方法他们还生长出 25 mm×7 mm×1.5 mm 的 Bi-2212 单晶及 Bi-2223 单晶图 3.7-25（b)。

X. L. Wang 等采用熔盐生长技术（flux growth）研究了在 KCl 熔盐表面 Bi-2201 和 Bi-2212 单晶的生长机制。如图 3.7-32 所示，他们通过光学显微镜和 XRD 观察到 Bi-2212 是典型的螺旋生长，而 Bi－2201 是一层接一层堆垛生长。



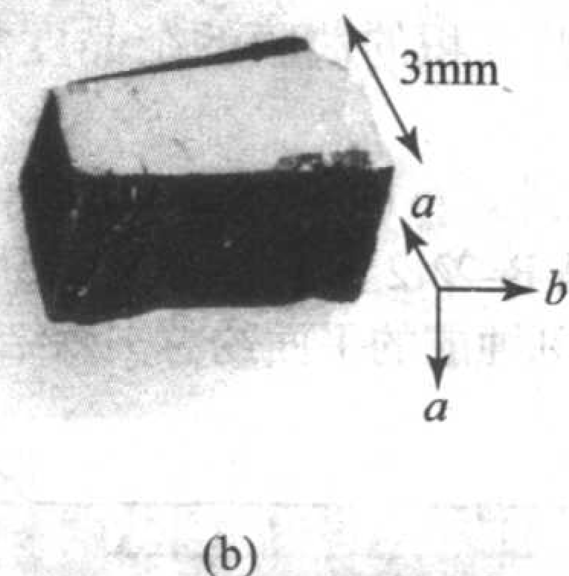
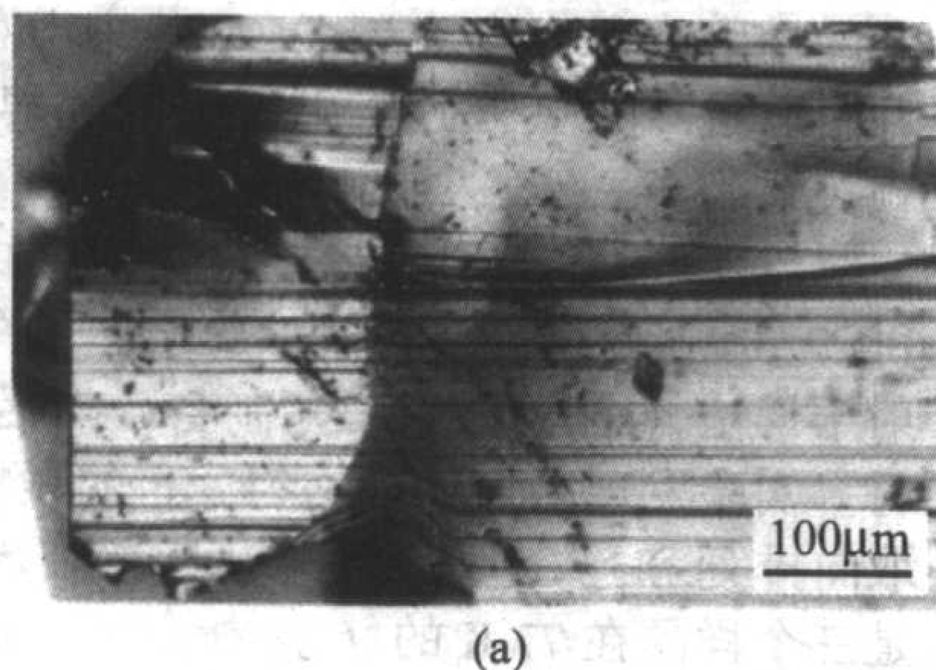


图 3.7-31 （a）配有四盏卤素灯的红外辐射炉（TSFZ)；（b）TSFZ 法制备的单晶照片



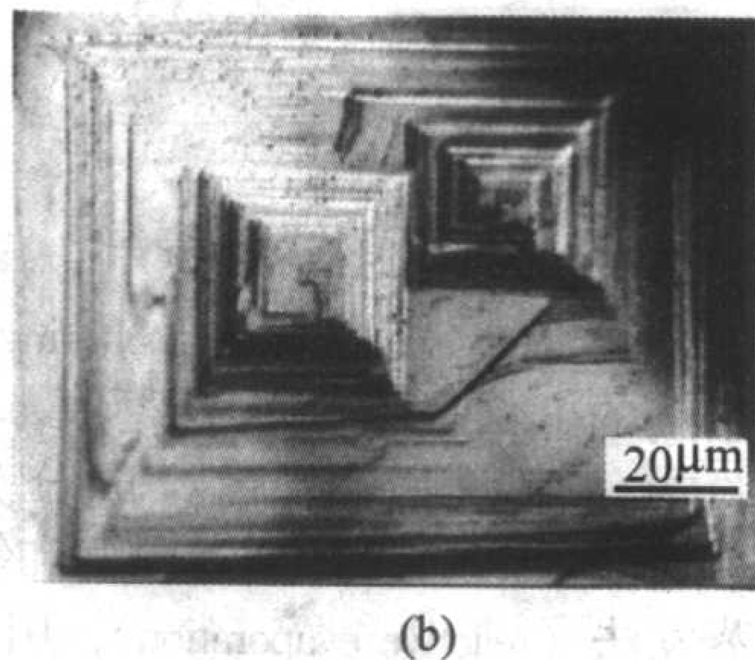


图 3.7-32 Bi-2201（a）和 Bi-2212（b）单晶的生长过程示意图

O. Nagashima 等采用改进的垂直布里奇曼（vertical Bridgman）法生长出 18 mm×5 mm、临界温度为 82 K 的 Bi－2212 单晶，如图 3.7-33 给出单晶临界温度随退火时间的变化，该单晶在氧气气氛中 600℃退火 10 h，其临界温度可升至 86.3 K。他们的研究结果表明，能获得优良的超导性能及结晶度的起始原料配比为 Bi∶Sr∶Ca∶Cu＝2∶2∶1∶2。

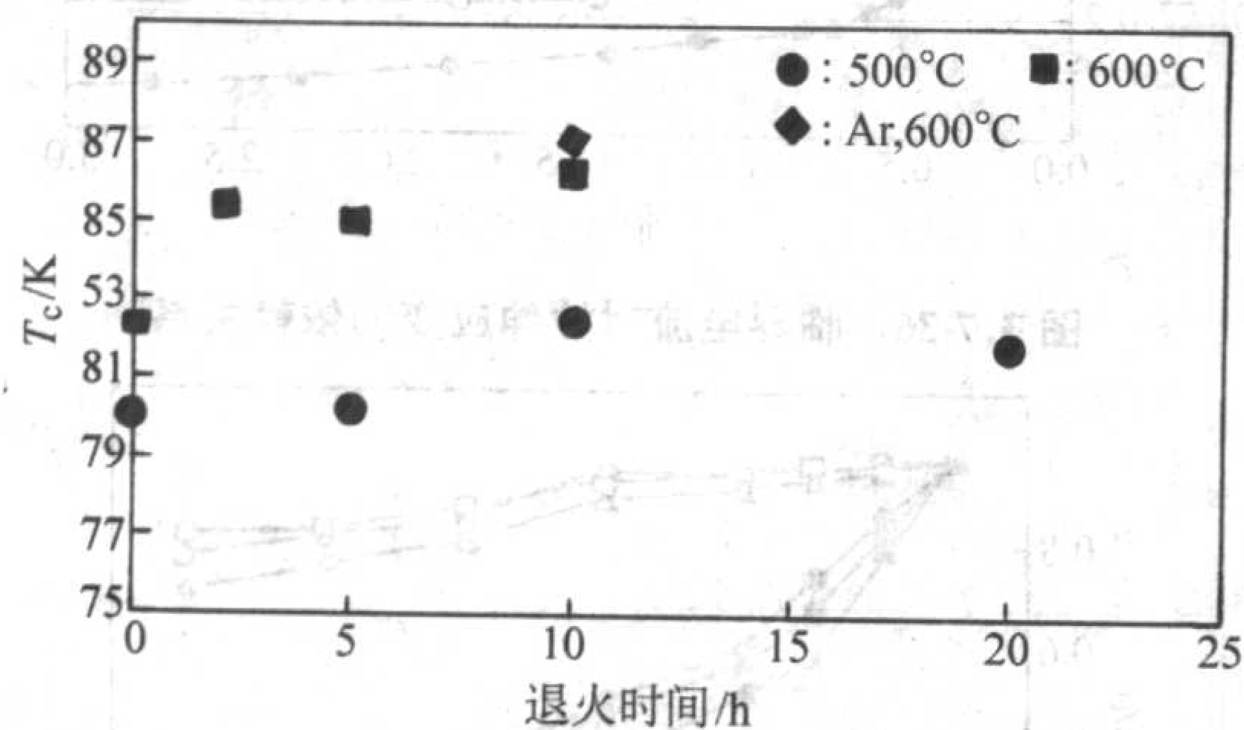


图 3.7-33 Bi-2212 单晶的临界温度随退火时间的变化

J. I. Gorina 等在 KCl 熔体中形成的充气空腔中通过自由生长得到了高质量的 Bi－2201 单晶，单晶的临界温度受结晶温度的影响，T_c 在 2~10 K 间变化。

最近 E. Giannini 等采用改进的气相辅助移动溶剂浮区法（VA－TSFZ)生长出 3 mm×2 mm×0.1mm 的无 Pb 掺杂和 Pb 掺杂的 Bi-2223 单晶。图 3.7-34 为生长的单晶的设备示意图及长出的含 Pb 和无 Pb 单晶照片。其中最优掺杂的无铅单晶的临界温度可高达 111 K，临界电流密度可达 2×10^5 A/cm^2（30 K，0 T)。

4.3.2 薄膜

由于高温超导薄膜的临界电流密度较高，通常超过 10^6 A/cm^2（77 K)，因此高质量多层薄膜的制备促进了低噪声超导量子干涉器件（SQUID)、滤波元件、共振器件及其他电子元件等超导电子学器件的研制。比较成熟的制备氧化物高温超导薄膜的方法包括脉冲激光沉积（pulsed laser deposition)、磁控溅射（magnetion sputtering)、分子束外延（molecular beam epitaxy)、金属有机物化学气相沉积（MOCVD)、离子束辅助沉积（IBAD）等。

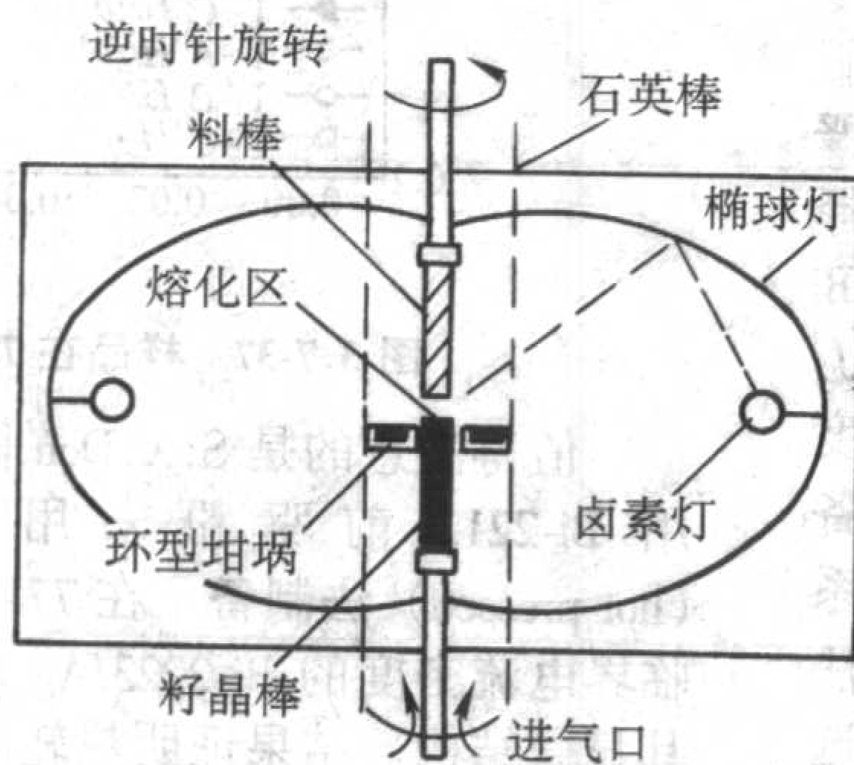


图 3.7-34 VA-TSFZ 法生长设备及生长的 Bi-2223 单晶照片

Y.J.Su 等采用熔融法在溅射沉积的 Ag 膜上沉积出临界温度为 74 K 的带状 Bi-2212 薄膜。具体的工艺是将 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O粉末或薄片置于预先溅射沉积在 MgO 基片上的 Ag 膜上，然后置于管炉中，在流动氧气中常压加热，最高加热温度为 910℃，使前驱物粉末或薄片熔化。实验证明起始粉末中 Pb 的引入促进了熔融体的润湿性及 Bi-2212 单晶薄膜的生长。

T.Endo 等采用离子束溅射法（ion beam sputtering）在 MgO（100）单晶基片上制备了 Bi-2201 薄膜，结果表明在很低的基片温度（400～550℃）下，氧分子比等离子体更有利于薄膜的沉积，而且用氧分子辅助沉积的薄膜的结晶度和表面形貌优于氧等离子体的作用。

T.Yasuda等采用液相外延（liquid phase epitaxy）法，制备出了厚度为 1～2 μm 的单晶 Bi-2212 薄膜，图 3.7-35 为用在 MgO 基片上制备的 Bi-2212 薄膜刻蚀成的平面约瑟夫森结。

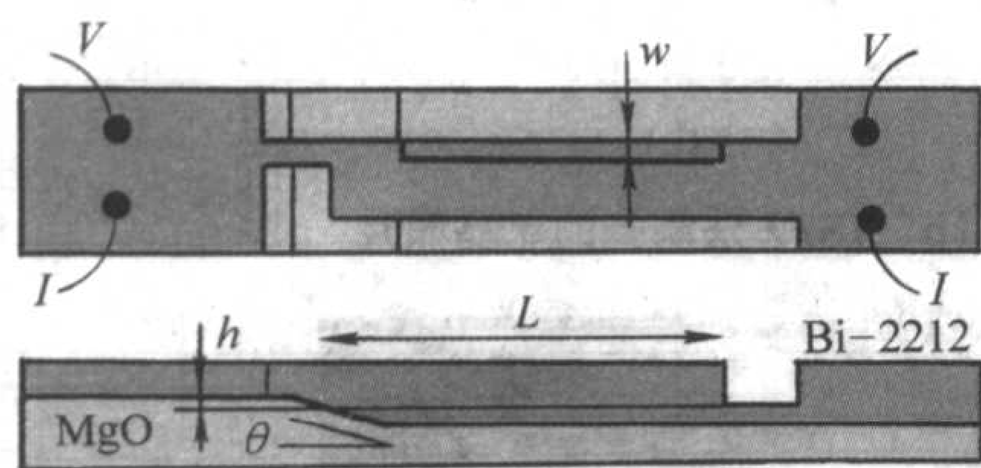


图 3.7-35 用薄膜刻蚀成的平面约瑟夫森结

M.Ogura等采用射频磁控溅射（rf magnetion sputtering）法在 MgO 基片上制备了 c 轴取向的 Bi-2201 和 Bi-2212 薄膜，后者的临界温度为 94 K。实验中使用两个靶，靶材成分分别为 Bi∶Sr∶Cu＝4.3∶1.8∶0.6和Ca∶Cu＝2∶1，溅射气体为氩气和氧气。

T.Kishi等采用反应蒸发法（reactive evaporation），用电子束枪（electron beam guns）蒸发 Bi 和 Cu，Sr 用喷射腔（effusion cell）蒸发，沉积室中通臭氧气体作为氧化剂，在 $SrTiO_3$（STO）（100）和（110）基片上沉积了厚度 200 nm 的Bi-2201薄膜。

最近，R.N.Bhattacharya 等采用电沉积（electrodeposition）和喷溅沉积（spray deposition）法先在镀银的 LAO 基片上沉积 Bi-2212 前驱薄膜，然后通过熔体快冷（melt quench）和熔体生长（melt growth）技术得到双轴织构的 Bi-2212 超导薄膜，磁化率测量表明该薄膜的临界电流密度在零场和 $T=4$ K 条件下可超过 5×10^6 A/cm^2。

4.3.3 线材和带材

电流运输、电缆、限流器、变压器、强磁场线圈、超导磁体、马达和发电机是超导线材的传统强电应用领域，而这其中作为第Ⅰ代高温超导带材的铋系材料是目前研究最深入并具有很大市场的产品。众所周知，临界温度（T_c）、上临界磁场（H_{c_2}）和临界电流密度（J_c）是实用超导材料三个最重要的基本参量。对高温超导线材来说，由于相干长度极短，加上原子尺度的缺陷特别多便产生了电流传导的不均匀性，大大削弱了线材的实际平均临界电流，因而研究工作的重点放在提高临界电流密度。提高临界电流密度的途径是尽可能减薄以至消除晶界，同时还要使晶粒定向排列，以克服弱连接和各向异性效应，在铋系超导体中各向异性尤其严重。与 Y 系超导体相比，Bi 系的最大优点是多晶体易于择优取向，所以弱连接问题相对容易解决。充分择优取向的 Bi 系超导带，在 77 K、0T 下可以承载较大的电流密度。但 J_c 值随着磁场的增加显著下降。而且，由于 Bi 系的相干长度比 Y 系更短，所以其二维特性更加明显，J_c 有更明显的各向异性。当磁场垂直带面时，J_c 显著降低。目前制备铋系超导线材的主要方法仍然是粉末充管法或称金属套管法（powder-in-tube），即将铋系前驱粉末装进金属管（通常选择银管或者银合金管，因为它们具有较高的氧扩散率、高热导率、成本低且与 Bi 系超导体在高温下不发生化学反应），然后通过多次挤压、拉拔、锻造和辊轧等冷处理得到单丝（single-filamentary）或复丝（multi-filamentary）的线材，最后进行热处理或反复多次的形变热处理，使晶粒均匀化并沿 a-b 面择优取向形成形变织构，从而提高 J_c。其他的方法包括刮浆法（doctor-blade）、挤压法、甩带法（tape cast）、丝板印刷工艺（screen print）。新近发展起来的制备方法包括离子束辅助沉积（IBAD）和辊轧辅助双轴织构基带（RABiTS）。另外，采用机械或磁的方法使粉末择优取向排列，使熔融体定向凝固，以及采用单轴压缩取向等工艺，已使 J_c 有了大幅度提高。

H.L.Zheng 等采用传统的粉末填充法研究了前驱粉末对（Bi，Pb）-2223 带材的显微结构和临界电流密度的影响，发现带的显微结构和临界电流密度强烈依赖于前驱粉末的相组成，而后者又通过烧结温度来控制，烧结温度的范围为 830～860℃，带材的最高 J_c 为 1.9×10^4 A/cm^2。

P.X.Zhang 等研究了 Ag 合金套管的（Bi，Pb）-2223复丝带材的制备及性能，该带材的临界电流密度 J_c 在自场和 77 K 条件下达到 3×10^4 A/cm^2。该带的拉伸应变增强为纯 Ag 套管的 2 倍。实验结果表明前驱粉末中高铅酸盐量的减少更有利于成材。图 3.7-36 给出了带的临界电流对拉伸应变的依赖关系。

C.H.Jiang 等研究了起始前驱粉末中颗粒尺寸分布对 Bi-2223/Ag带材的相形成和传输性能的影响。前驱粉末用喷射干燥法（spray-drying）制备，然后用粉末套管法制备带材。实验发现小尺寸且均匀分布的颗粒可以导致较好的晶粒取向排列和连接性，相应提高了临界电流密度，图 3.7-37 是三个样品在 77 K 的 J_c。

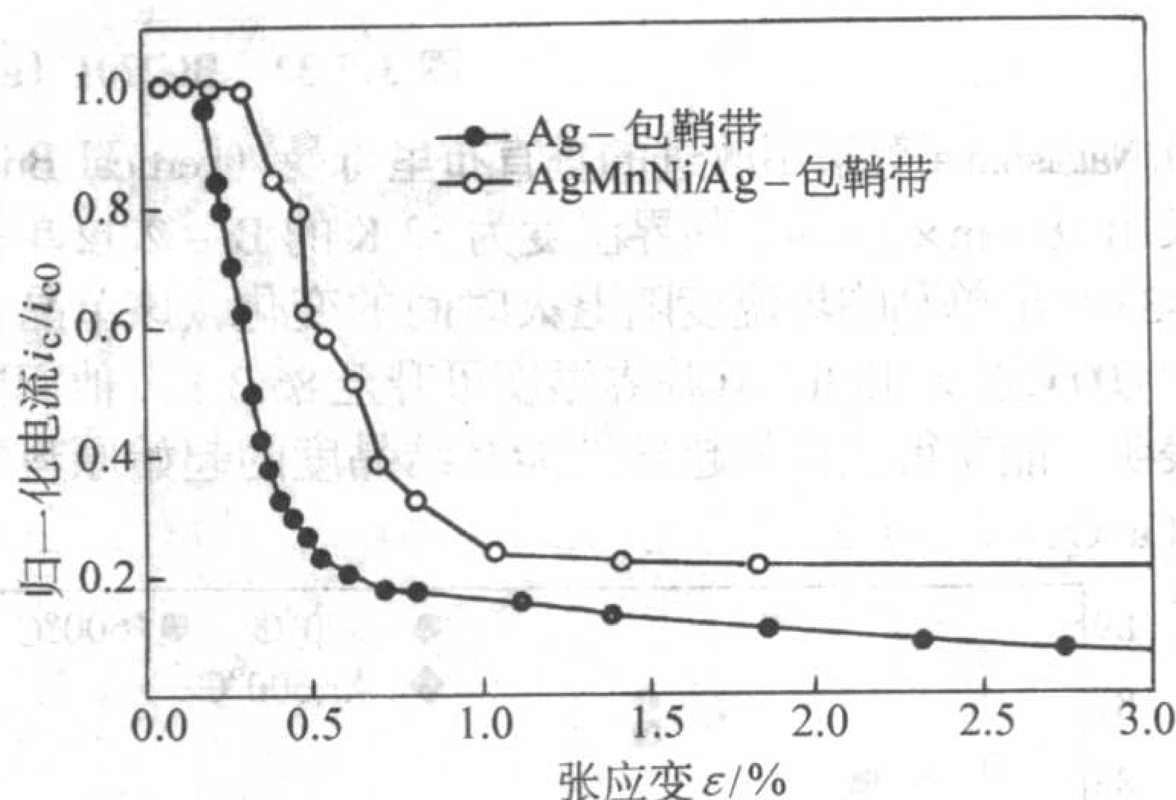


图 3.7-36 临界电流对拉伸应变的依赖关系

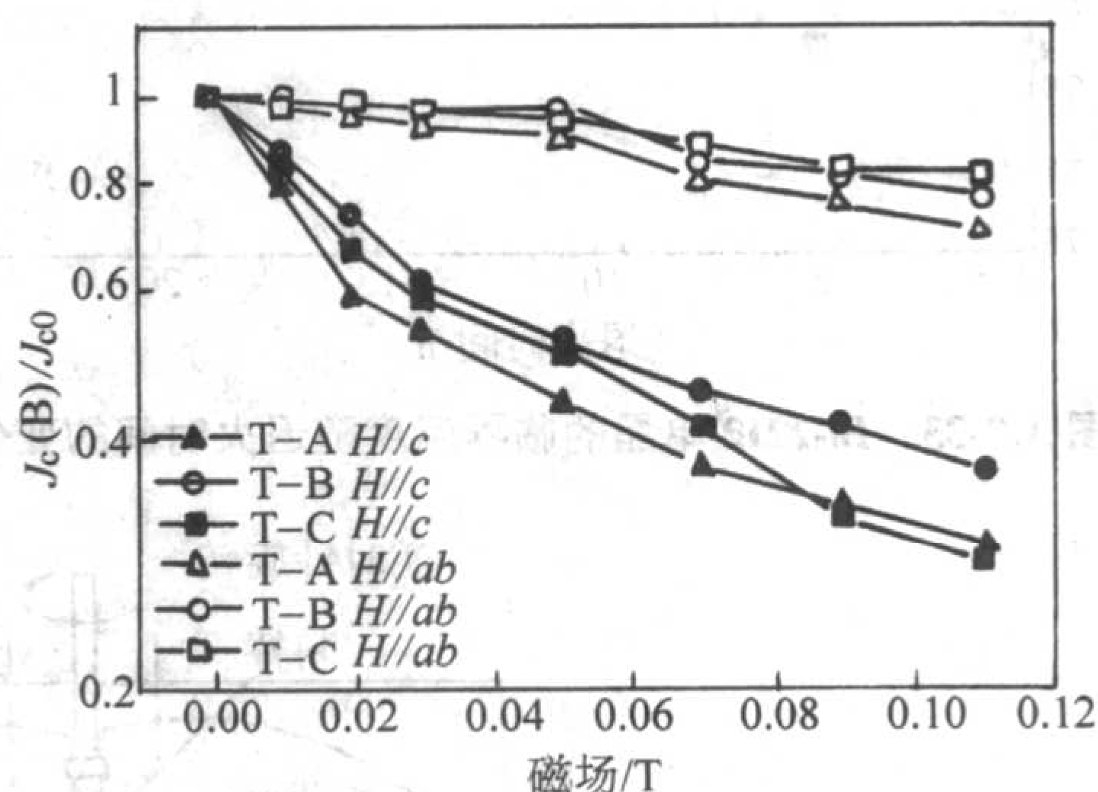


图 3.7-37 样品在 77 K 和不同磁场下的 J_c

值得注意的是 S.X.Dou 等在澳大利亚做的工作。他们使用 Bi-2212 前驱粉末用 PIT（Powder in tube）热轧（hot pressed）法制备了在 77 K 和自场中具有 5.6×10^4 A/cm^2 临界电流密度的 Bi-2223/Ag 复丝带材，用 SEM 和 TEM 观察其显微结构。结果证明热轧减少了阻碍电流传输的裂纹、亚晶界等缺陷，并促进第二相向 Bi-2223 转变。

H. Cooper等用 PIT 法将煅烧后组成为 Bi∶Pb∶Sr∶Ca∶Cu = 1.84∶0.34∶1.91∶2.04∶3.06、主相为 Bi-2212、Ca_2PO_4 和 Bi-2201 的前驱粉末填充进银管中，经过多次拉拔将银管拉成直径 1 mm 的线材，然后将线材在 250℃烧结 1 h 释放机械应力，最后通过机械形变将线材轧成Bi-2223/Ag带材。

T. T. Tan 等研究了（Bi，Pb）-2223/Ag 带材中微观织构（micro-texture）和介观织构（meso-texture）的特征，探讨了 PIT 机械形变过程中形变织构的形成机理，图 3.7-38 给出了微观织构、介观织构、宏观织构（macro - texture）之间相互关系的示意图。

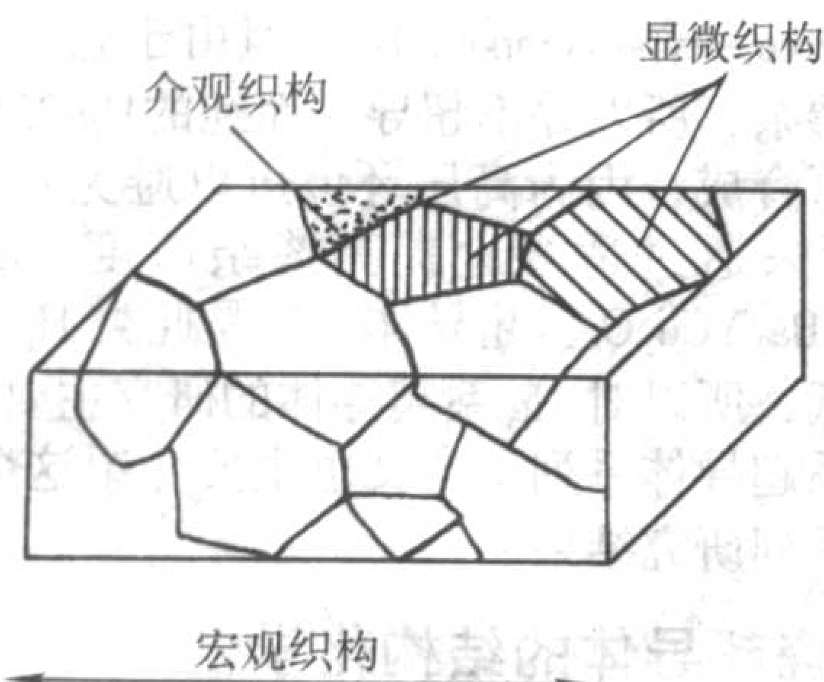


图 3.7-38　三种织构的关系示意图

在铋系超导线材和带材的制备方面，日本的科研人员做了大量优秀工作，下面主要总结最近的研究进展。T. Kuroda 等用粉末套管（powder - in - tube）法制备了具有 37 个氧化物芯的 Ag-Cu/Ag/Bi-2212 线材，通过改进热处理工艺得到的 1.5 m 长的线材的临界电流密度 $J_c = 2\times10^4$ A/cm² （4.2 K，10 T）。图 3.7-39 为经过改进的热处理工艺。后来，他们又研究了熔体凝固法制备的 Ag-Cu/Ag/Bi-2212 圆线材中氧对临界电流密度的影响。实验采用末端密封和敞口两种样品，敞口样品的临界电流密度在 O_2 在 O_2 + Ar 混合气体中的体积分数低于 50% 时，一直维持在2.3×10^4 A/cm² （4.2 K，10 T），当超过 50% 时，J_c 降到1×10^4 A/cm²。说明银合金的氧透过率降低，从而影响了线材的超导性能。

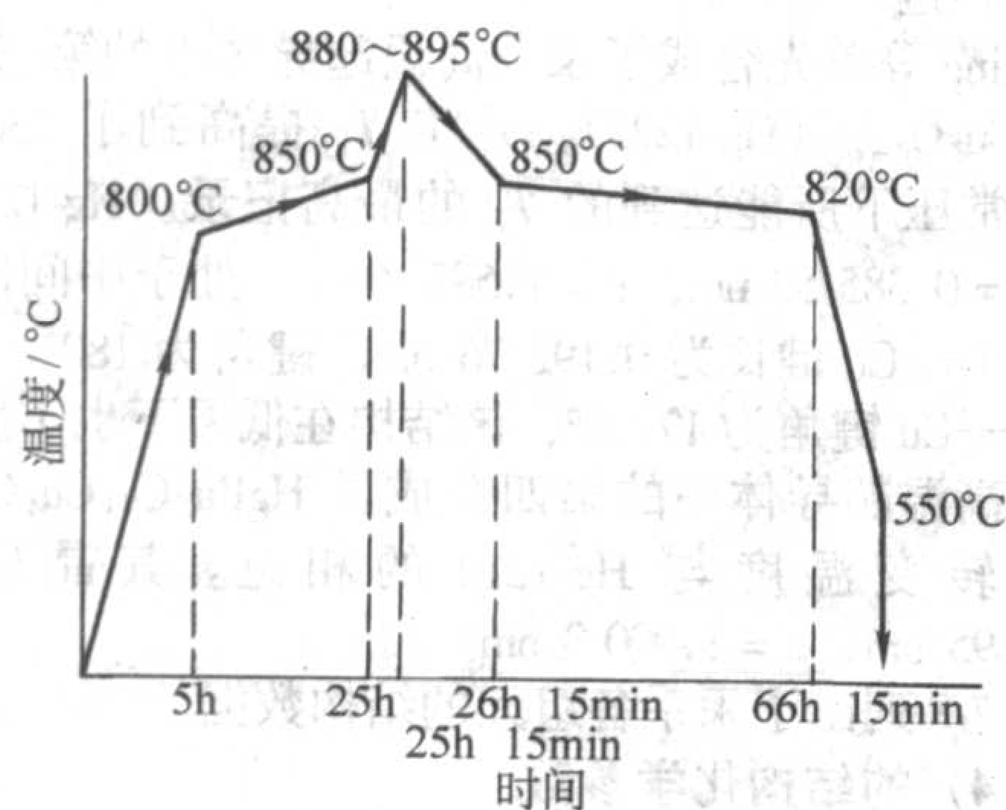


图 3.7-39　经过改进的 Ag-Cu/Ag/Bi-2212 线材制备热处理工艺路线

H. Fujii 等采用浸涂（dip - coating）法以 Ag/Ni/Ag 复合带为基底制备了 Bi-2212 双层超导带材。实验发现在组成超导浆体的 Bi-2212 前驱粉末中添加 CuO 粉末可以提高带材的临界电流密度，当采用 Bi-2212 + 20%（摩尔分数）CuO 的前驱粉末时，带材的临界电流密度 J_c 可达 1.5×10^5 A/cm² （4.2 K，10 T）。图 3.7-40 为该带材横截面的 SEM 照片。他们又研究了单轴热压缩（hot uniaxial pressing）对（Bi，Pb）-2223 带材的显微结构和临界电流密度的影响。实验采用 81 丝复丝带材，宽度 4 mm，被切割成 25 mm 的小段，然后在反应温度附近热处理，同时施加 10 MPa 的单轴压力。

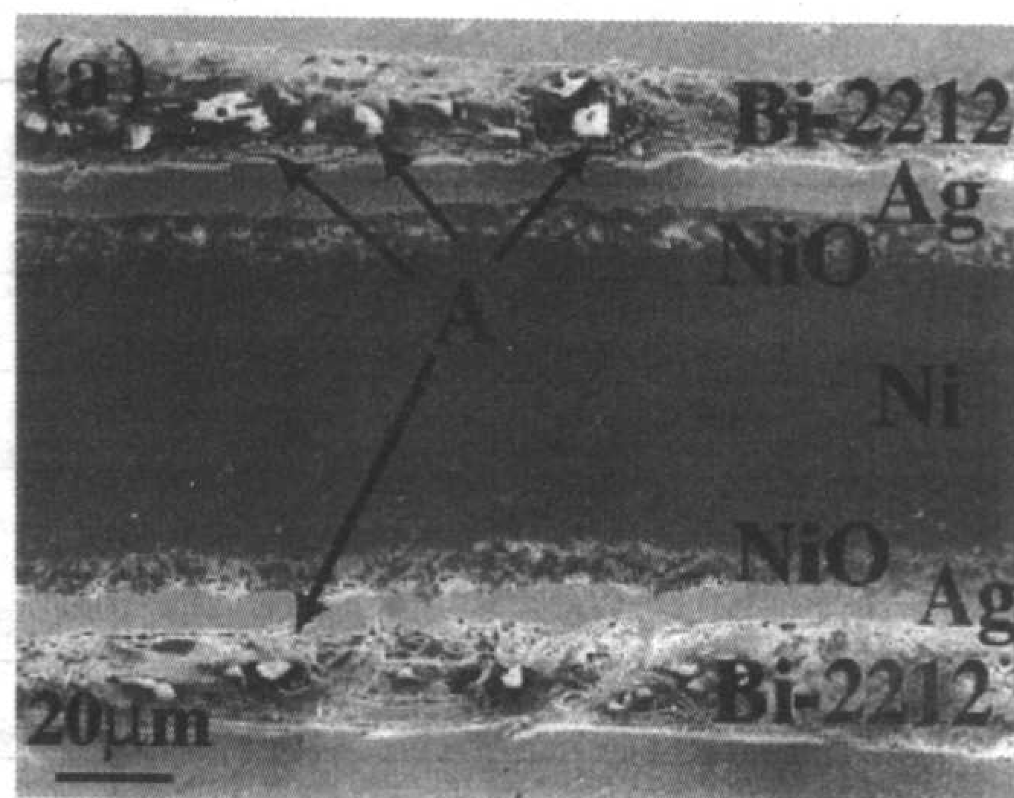


图 3.7-40　样品的横截面 SEM 照片

R. Inada 等研究了用矩形形变法（rectangular deformation）制备的 Bi-2223/Ag 复丝带材在自场和 77 K 条件下的交流传输损耗，由 20 根丝组成的矩形线用双轴辊轧机制备，然后通过单轴平轧和热处理将线变成带材。图 3.7-41 为带材的交流传输损耗。

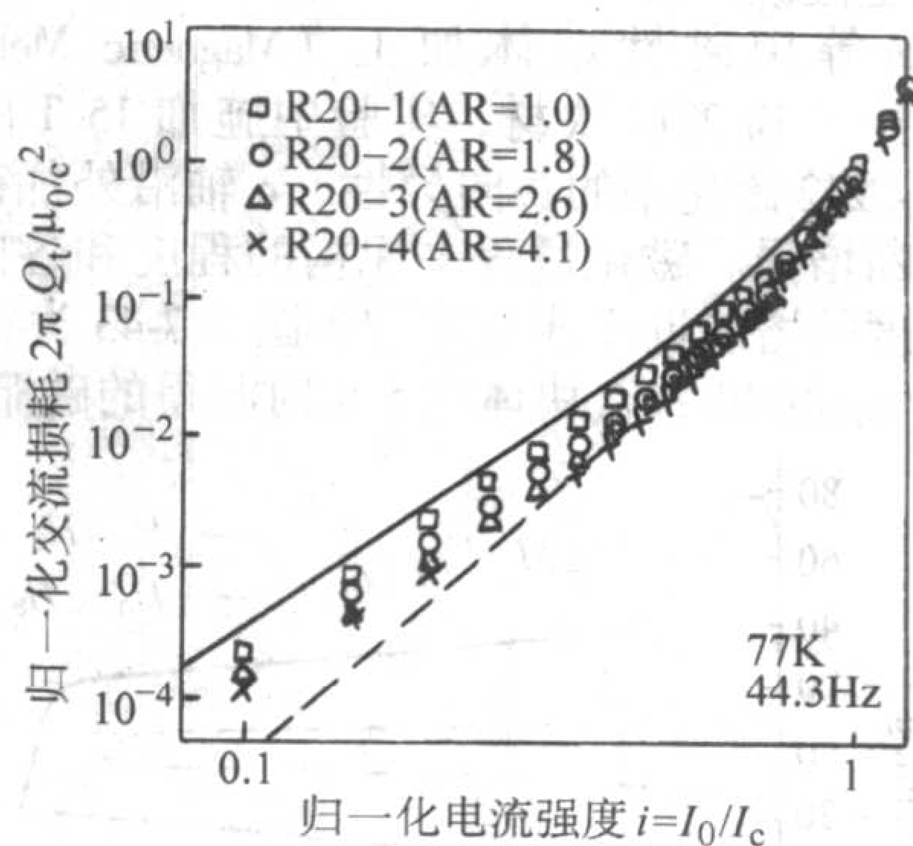


图 3.7-41　不同纵横比带材的交流传输损耗

H. Maeda 等研究了用磁性熔体加工法（magnetic melt - processing，MMT）制备的 Bi-2212 带材的显微结构和临界电流密度。对用浸涂法和银套管制备的 Bi-2212 单芯带材熔体施加 9 T 的垂直磁场，SEM 观察发现在整个带材厚度范围内产生均匀的高度织构。由于织构的演化，带材的临界电流密度随着外加磁场增加到 6 T 而不断升高。当外加磁场增加到高于 6 T 时，在临界电流密度中出现一些扰动，这是由于在 MMT 过程中，在带材附近造成了 O_2 气氛的变化。结果表明高磁场对增强织构的演化和制备高临界电流 I_c 的带材是很有效的。

4.3.4　块材

最常用的块材成形工艺是粉末冶金中的压制法。即将适当配比的氧化物粉末填充到金属模具内，通过压杆加压到 100～500 MPa。常在粉末内添加适当的有机黏结剂，实施润滑并改善压实体的强度。最后在常压或分压的氧气氛中进行烧结热处理，随后慢冷，烧结后的密度明显高于烧结前。后来，又发展出锻造法制备大块超导材料。由于锻造温度接近固相线或部分熔化温度，所以通常使脆性的陶瓷出现一定的范性，在适当的压力下可以进行慢形变。

J. G. Noudem 等用热叠层烧结锻造法（hot stacked- sinter forging）制备了高密度的块织构（bulk-textured）的 Bi-2223 超导陶瓷并研究了其性能。经过测量发现，其传输临界电流密度 J_c 在自场和 77 K 达到 2×10^4 A/cm²。图 3.7-42 为样品的临界电流密度 J_c 随外加磁场的变化。

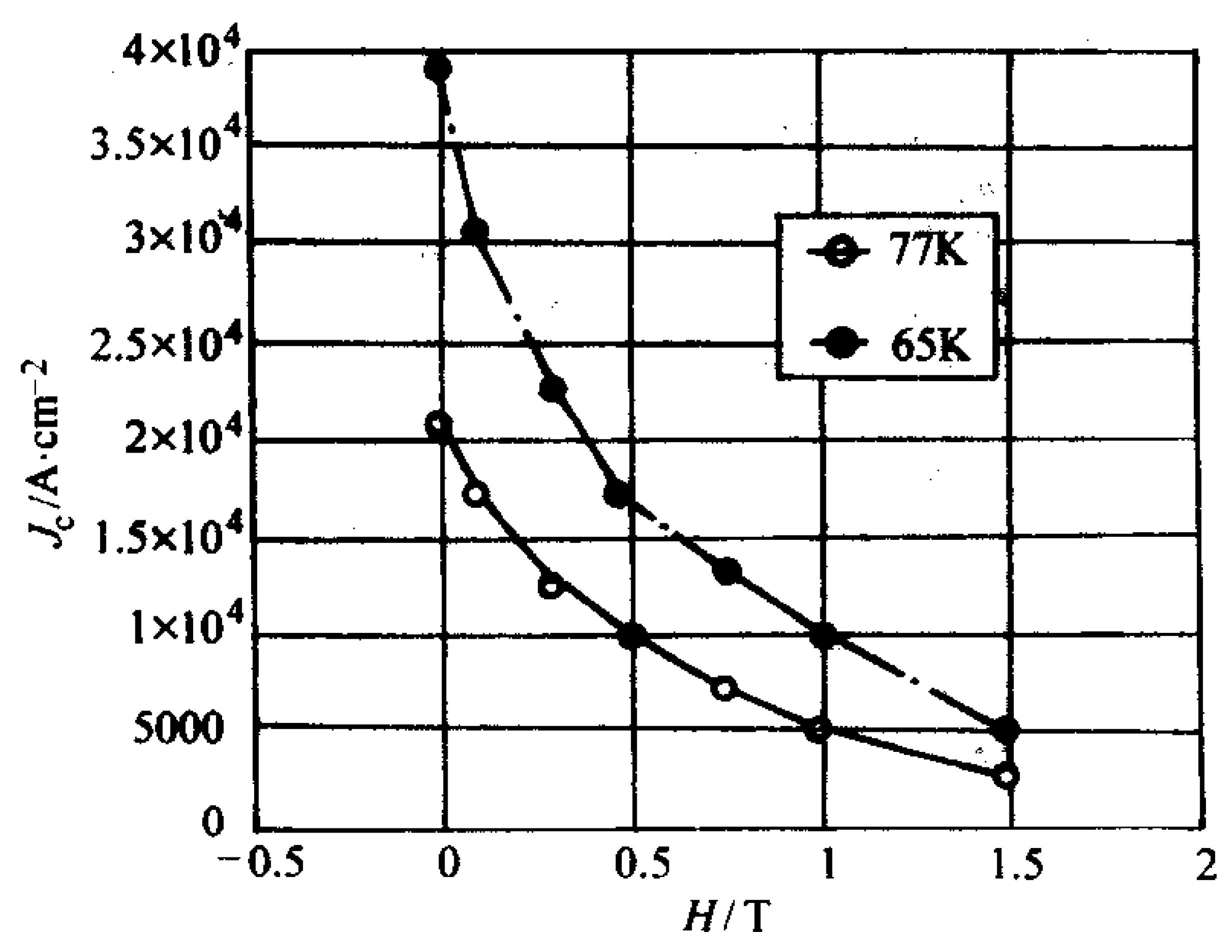


图 3.7-42 样品的 J_c 随外加磁场的变化

T.T.Sukamoto 等用熔体浇注（melt-casting）法制备了横截面为正方形和矩形的 Bi-2212 块体超导棒，并研究了 77 K 和自场中的交流损耗。制备工艺是将适当配比的前驱粉末在空气中加热到 1 000℃得到均匀的熔体，然后将熔体倒进铜模并慢冷至室温凝固成棒。

H.Maeda 等用磁性熔体加工（Magnetic Melt-processing, MMP）法制备了 Bi-2212 块材，实验中施加 15 T 的垂直外磁场。由于 Bi-2212 磁化率的各向异性，c 轴沿外加磁场方向取向的织构不断增强。磁化过程中织构的程度和各向异性因子随着磁场强度的增加近于线性增加，图 3.7-43 为在 13 T 磁场中生长的掺 Ag 的 Bi-2212 块体在 5 K 时测得的磁滞回线。

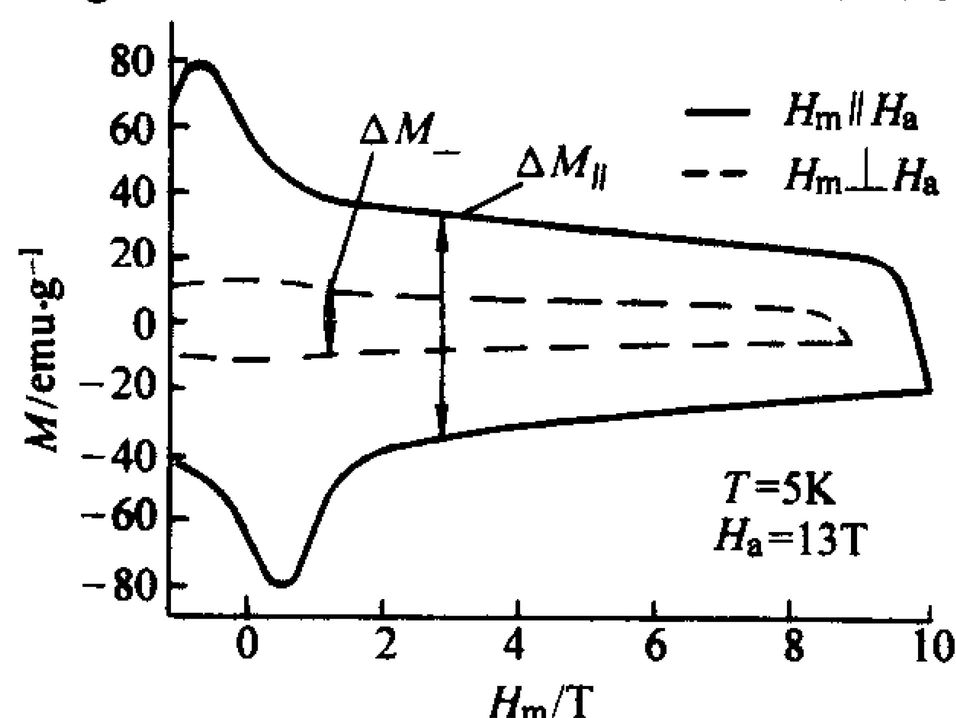


图 3.7-43 样品在 5 K 时测得的磁滞回线

5 汞系陶瓷高温超导体

1993 年，Putillin 等首先在 $HgBa_2CuO_{4+\delta}$（简写为 Hg-1201）中发现了超导转变温度（T_c）为 94 K 的超导电性，不久，A.Schilling 等在 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$（Hg-1223）中得到了 T_c 为 135 K的超导转变。1994 年，L.Gao 等更是在高压（31 GPa）下将 Hg-1223 的 T_c 提高到 164 K，这是迄今为止所能达到的最高超导转变温度。由于 Hg 系超导体无论在常压还是在高压下都具有比其他高温超导体更高的超导转变温度，因而从机理和应用研究的角度引起了人们的注意。在过去的十多年里，汞系高温超导体一直是超导研究的一个热点。和其他铜氧化物超导体（如 Tl 系）一样，Hg 系超导体也具有层状结构（如图 3.7-8），根据它的电荷库的组成不同，可将其划分为两个超导体家族：即电荷库层中包含一个 HgO_δ 层的 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ [简写为 Hg-12（n-1）n]，如 Hg-1201、Hg-1212、Hg-1223、Hg-1234 等；另一个是电荷库层中包含 $Hg_2O_{2-\delta}$ 即双汞层的 $Hg_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ 汞系超导系列。1994 年，Radaelli 等首次合成了这个家族中的 $Hg_2Ba_2YCu_2O_{8-\delta}$*（Hg-2201）原型化合物（proto-type compounds）。但由于它在 [CuO_2] 面上是严重的欠掺杂，所以并不超导。而纯的Hg-2212 超导体只能在高温高压下合成，因为高压环境可以避免汞氧化物的分解（450℃），后来通过适当地提高掺杂浓度，从而获得了 T_c = 80 K的 $Hg_2Ba_2YCu_2O_{8-\delta}$ 超导体。但是此类 Hg 系超导系列转变温度比较低，所以对 Hg 系超导体的研究主要集中在单个 HgO_δ 层的 Hg 系超导体系列。本文也主要介绍这个系列的 Hg 系超导体的一系列研究结果。

5.1 汞系陶瓷超导体的结构化学

汞系高温超导体 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ 和其他铜氧化物超导体（如铜系、铊系）一样，具有四方结构，空间群为 P4/mmm（No.123），c 轴晶格参数可表示为：c = 0.95 + 0.32（n − 1）nm。

汞系高温超导体中第一个成员是由 Putilin 等在 1993 年合成的 $HgBa_2CuO_{4+\delta}$（Hg-1201）超导体，其超导转变温度是 94 K，这也是单层 [CuO_2] 面超导体中最高的。含充足氧的 Hg-1201 的晶格参数为 a = 0.388 88 nm，c = 0.954 64 nm。[CuO_2] 面上 Cu-O-Cu 键长为 0.194 44 nm，键角为 180°，c 轴上的顶角氧和铜的键长即 Cu − O_{opical} 特别长，达 0.281 2 nm 。

汞系高温超导体中第二个成员是 $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$（Hg-1212），其超导转变温度约为 124 K。Hg-1212 的晶格参数为 a = 0.385 56 nm，c = 1.265 2 nm。[CuO_2] 面上 Cu—O—Cu 键长为 0.192 93 nm，键角为 180°，c 轴上 Cu-O_{opical} 键长与 Hg-1201 中的相近。

Schilling 等首先合成了汞系高温超导体中的第三个成员是 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$（Hg-1223），并将 T_c 提高到了 130 K 以上，是至今在常压下所能达到的 T_c 的最高记录。Hg-1223 的晶格参数为 a = 0.385 53 nm，c = 1.585 8 nm。处于中间的 [CuO_2] 面上 Cu—O—Cu 键长为 0.192 76 nm，键角为 180°，处于两边的 Cu—O—Cu 键角为 177.8°，该结构在低温下也不发生相变。

汞系高温超导体中的第四个成员 $HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$（Hg-1234）的转变温度与 Hg-1212 的相近。其晶格参数为 a = 0.384 95 nm，c = 1.900 3 nm。

表 3.7-8 列出了汞系各组元的结构数据。

表 3.7-8 Hg-12（n − 1）n（n = 1，2，3，4）的结构化学参数

项目	$HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (Hg-1201)	$HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ (Hg-1212)	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (Hg-1223)	$HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$ (Hg-1234)
T_c/K	95	125	135	~100
a/nm	0.388 88	0.385 56	0.385 53	0.384 95
c/nm	0.954 64	1.265 2	1.585 8	1.900 3
Hg	1a (0，0，0)	1a (0, 0, 0)	1a (0, 0，0)	1a (0, 0，0)
Ba	2h (0.5，0.5, 0.300 5)	2h (0.5，0.5, 0.219 7)	2h (0..5, 0..5, 0.175)	2h (0.5, 0..5, 0.142)
Ca（1）		1d (0.5, 0.5，0.5)	2h (0.5, 0.5, 0.399 8)	1d (0.5, 0.5, 0.5)
Ca（2）				2h (0.5 0.5 0.324)

续表 3.7-8

项目	$HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (Hg-1201)	$HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ (Hg-1212)	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (Hg-1223)	$HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$ (Hg-1234)
Cu (1)	1b (0, 0, 0.5)	2g (0, 0, 0.375 4)	1b (0, 0, 0.5)	1b (0, 0, 0.250 2)
Cu (2)			2g (0, 0, 0.300 0)	2g (0, 0, 0.416)
O (1)	2e (0, 0.5, 0.5)	2g (0, 0, 0.159 2)	2e (0, 0.5, 0.5)	4i (0, 0.5, 0.248)
O (2)	2g (0, 0, 0.205 45)	4i (0, 0.5, 0.389 2)	4i (0, 0.5, 0.302 3)	4i (0, 0.5, 0.417 3)
O (3)	1c (0.5, 0., 0)	1c (0.5, 0.5, 0)	2g (0, 0, 0.126 0)	2g (0, 0, 0.102)
O (4)			1c (0.5, 0.5, 0)	1c (0.5, 0.5, 0)

5.2 汞系陶瓷超导材料的制备方法

随着高温超导体研究的深入，对超导样品制备方面的要求也越来越高。因为无论是确定晶体结构还是物性的测量都需要高质量（主要指纯度高、性能好）的样品。因此样品的制备环节一直是高温超导研究中至关重要的一个方面。汞系陶瓷超导材料在合成过程中遇到的主要困难是 HgO 的分解温度比较低以及 Hg 的高蒸气压。所以在材料的制备方面相对 YBCO 要复杂得多，所有的合成方法通常都经过两个步骤，即前驱体的制备和汞化作用（mercuration）过程。在 Hg 系的超导体的制备过程中，为了提高反应速率和单相性，高压的运用非常关键。

其主要制备方法有以下几种。

（1）体材料制备

1）固态反应法　以合成 Hg-1201 为例。

首先将 BaO_2 和 CuO 在氧气氛下、930℃烧结以得到前驱体材料 $Ba_2CuO_{3+\delta}$（$Ba_2CaCu_2O_x$，$Ba_2Ca_2Cu_3O_y$），然后将 $Ba_2CuO_{3+\delta}$和 HgO（98%纯度）按化学剂量比混合。在玛瑙研钵中研磨，最后放进石英管中，以上所有步骤均在干燥箱中完成。石英管抽真空后封口，放进不锈钢容器（steel container）中，然后加热到 800℃ 保温 5 h，在炉内自然冷却 10 h 到室温，从而得到 Hg-1201 样品，样品呈黑色。

此方法的优点是制备过程简单。是制备 Hg 系超导体常用的合成方法。

缺点是合成的材料颗粒粗、均匀度差。

2）溶胶-凝胶法（Sol－Gel technique）　以合成（Hg-1212 和 Hg-1223）为例。

① 前驱体 $Ba_2CaCu_2O_{5+\delta}$和 $Ba_2Ca_2Cu_3O_{7+\delta}$的制备　按化学剂量比将金属醋酸盐（或硝酸盐）原料和等量的柠檬酸（酒石酸）溶于水中，然后在溶液中加入乙二胺，使其 pH 值达到 6。然后将溶液加热去水形成凝胶。

将烘干的凝胶在玛瑙研钵中研磨，置于 750℃受热（预分解）约 5 h。将分解后得到的粉末再次进行研磨，然后在空气中、850℃焙烧 10 h，将得到的粉末压成片，在一个真空炉中退火 10 h，对 Hg-1212 退火温度是 850℃，对 Hg-1223 退火温度是 900℃。

② 样品的合成（汞化作用）　最后，将前驱体材料和 HgO 在手套箱中按不同的比例混合研磨，然后将粉末混合物放入抽空的石英管（silica tubes）中封口，以大约每分钟 2.8℃的速率分别将 Hg-1212 加热到 690～800℃，将 Hg-1223 加热到 860℃，保温 30 h，然后在炉内自然冷却到室温。

此方法的优点是制备出的前驱体材料颗粒细而且均匀，易控制生成物质量。

缺点是在凝胶的合成过程中常有碱土金属（如 Ba）的沉淀物产生，造成凝胶的均匀性降低。

3）高温高压合成方法　以合成（$Hg_{1-x}C_x$）$Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2+2n+\delta}$中的（$Hg_{1-x}$，$C_x$）$Ba_2CuO_y$ 为例。

前驱体（Ba_2CuO_y）的制备：将名义配比为 Ba_2CuO_y 的高纯氧化物在玛瑙研钵中混合研磨。混合物在通氧气流情况下、830℃烧结 10 h，得到前驱体材料。

随后将前驱体材料在通 Ar 保护气的手套箱中与不同量的 HgO、CuO 和 $BaCO_3$［以满足化学式（Hg_{1-x}，C_x）Ba_2CuO_y 的配比（$x = 0.1～0.5，0.75，1.00$）］混合，同其他高温高压合成一样进行压片、包金箔（或银箔）、封装。高温高压合成条件是压力为 1.8 GPa（18 kbar），合成温度为约 920℃，加热时间为 0.6 h。此条件可以在一定范围内改变，以合成高质量的超导材料。

（2）薄膜样品制备

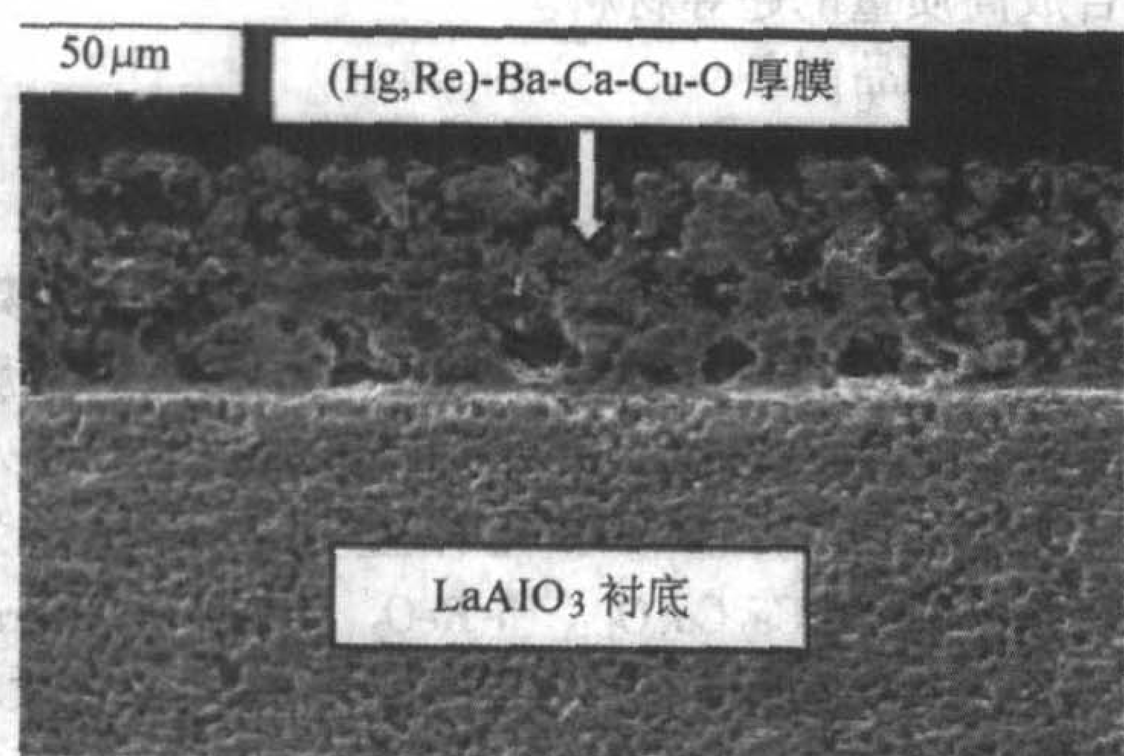
1）aerosol technique　①前驱体沉积（precursor deposition）；②加汞作用过程（mercuration process）。

以制备 $Hg_{0.7}Re_{0.3}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$（Hg，Re）-1223 薄膜为例。

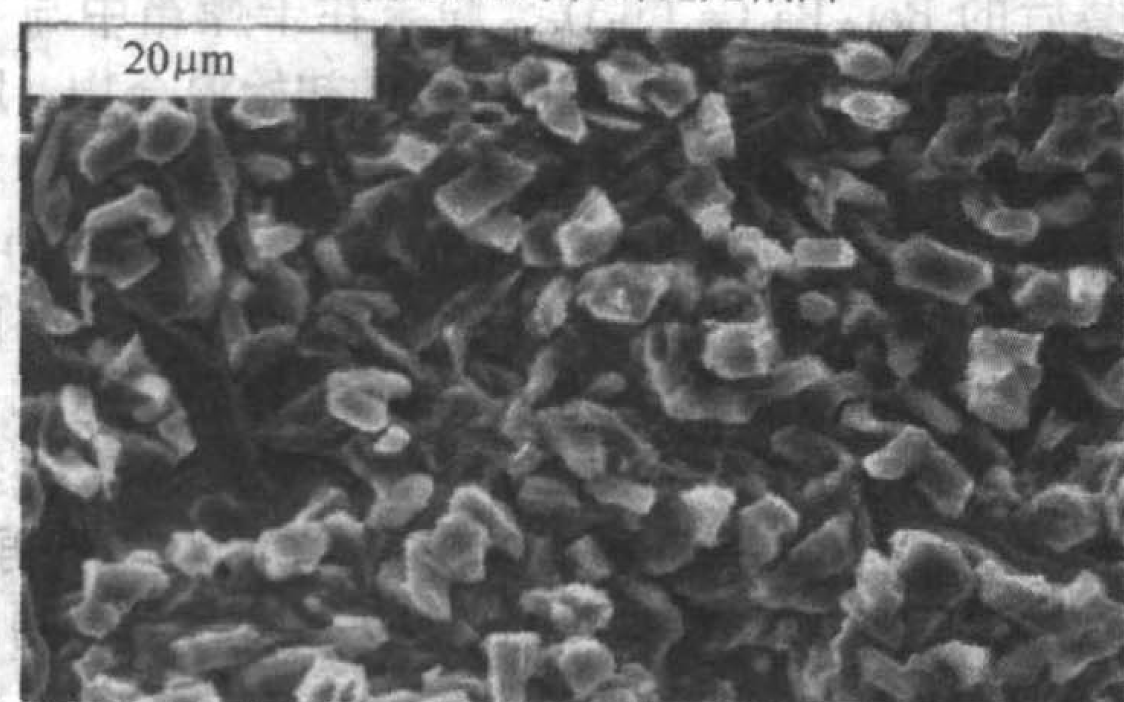
用乙二胺四乙酸（EDTA 酸）做配位剂，采用溶胶-凝胶法合成前驱体材料 $Ba_2Ca_2Cu_3O_{7.16}$，并将之在 930℃退火 20 h，以去除碳酸盐。然后按摩尔比称量其名义成分为 $Re_{0.3}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$的 $Ba_2Ca_2Cu_3O_{7.16}$ 和 ReO_2（99.9%，Aldrich）粉末，在玛瑙研钵中研磨使其混合均匀。将得到的粉末在氧气氛下、850℃退火 18 h，之后再研磨，在 930℃退火 35 h。将煅烧和研磨后的 $Re_{0.3}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$粉末在干燥箱中与 HgO 混合，从而得到 $Hg_{0.7}Re_{0.3}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$的初始混合物。用 $Hg_{0.7}Re_{0.3}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$和 5%（质量分数）的乙基纤维素在松油醇中混合制成涂衬底的糊（the paste for screen－printing），混合物中含有大约 10%（质量分数）的有机黏结剂。制成的糊（paste）通过网筛涂在多晶 $LaAlO_3$ 衬底上。糊在 100℃被烘干后，在 0.8 GPa 氩气（含 1%氧气）气氛下、920℃烧结 5 h，然后以 14 ℃/min 的速率冷却至 500℃。在此温度下再退火 2 h，之后以 10 ℃/min 的速率冷却到室温。最后将得到的薄膜在氧气氛下、400℃氧化 5 h。图 3.7-44 为用此方法制备的（Hg，Re）-Ba-Ca-Cu-O 厚膜的 SEM 显微图。图 3.7-45 为厚膜的抛光截面内的元素分布图。

Hg系超导体的常压合成

- 前驱体的制备
  - 固态反应法 → 原料：金属氧化物(如BaO_2和CuO等) → 研磨 → 烧结：930℃(在氧气氛下)
  - 溶胶-凝胶法 → 原料：金属硝酸盐或醋酸盐 → 加热去水（加入柠檬酸(酒石酸)、乙二胺） → 冷却至室温形成凝胶 → 研磨 → 预分解750℃,5h → 研磨 → 焙烧：850℃,10h(在空气中) → 将粉末压成片 → 退火：850℃,10h(在真空炉中)
- 汞化作用(mercuration)
  - 前驱体材料和HgO混合、研磨(在手套箱中) → 封装在抽空的石英管中 → 将石英管放入不锈钢容器中 → 烧结：800～900℃,5～30h → 自然冷却至室温(在炉内)



(a) 多孔薄膜的抛光截面



(b) 有随机取向颗粒的薄膜表面

图 3.7-44 (Hg, Re)-Ba-Ca-Cu-O 厚膜的 SEM 显微图

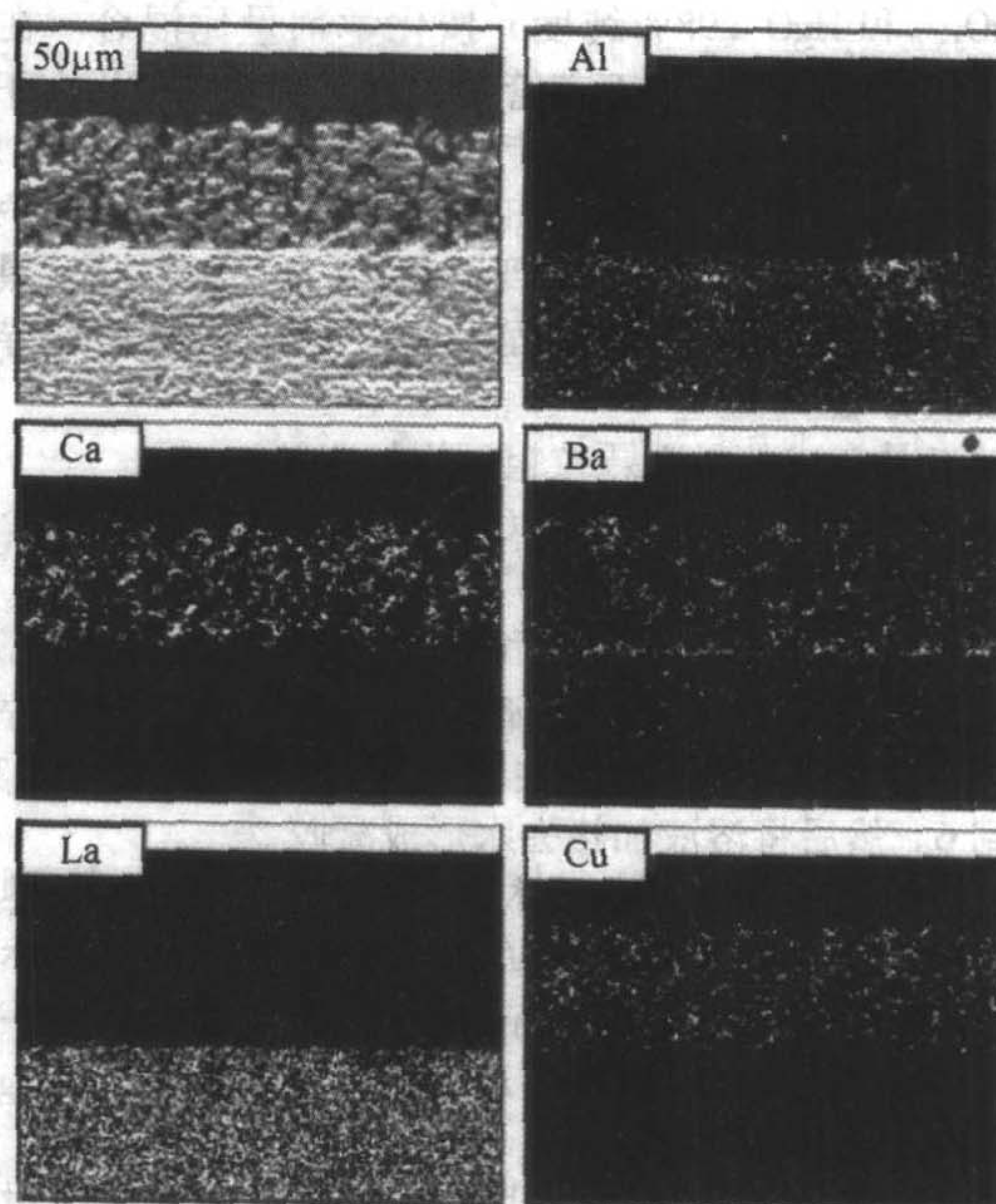
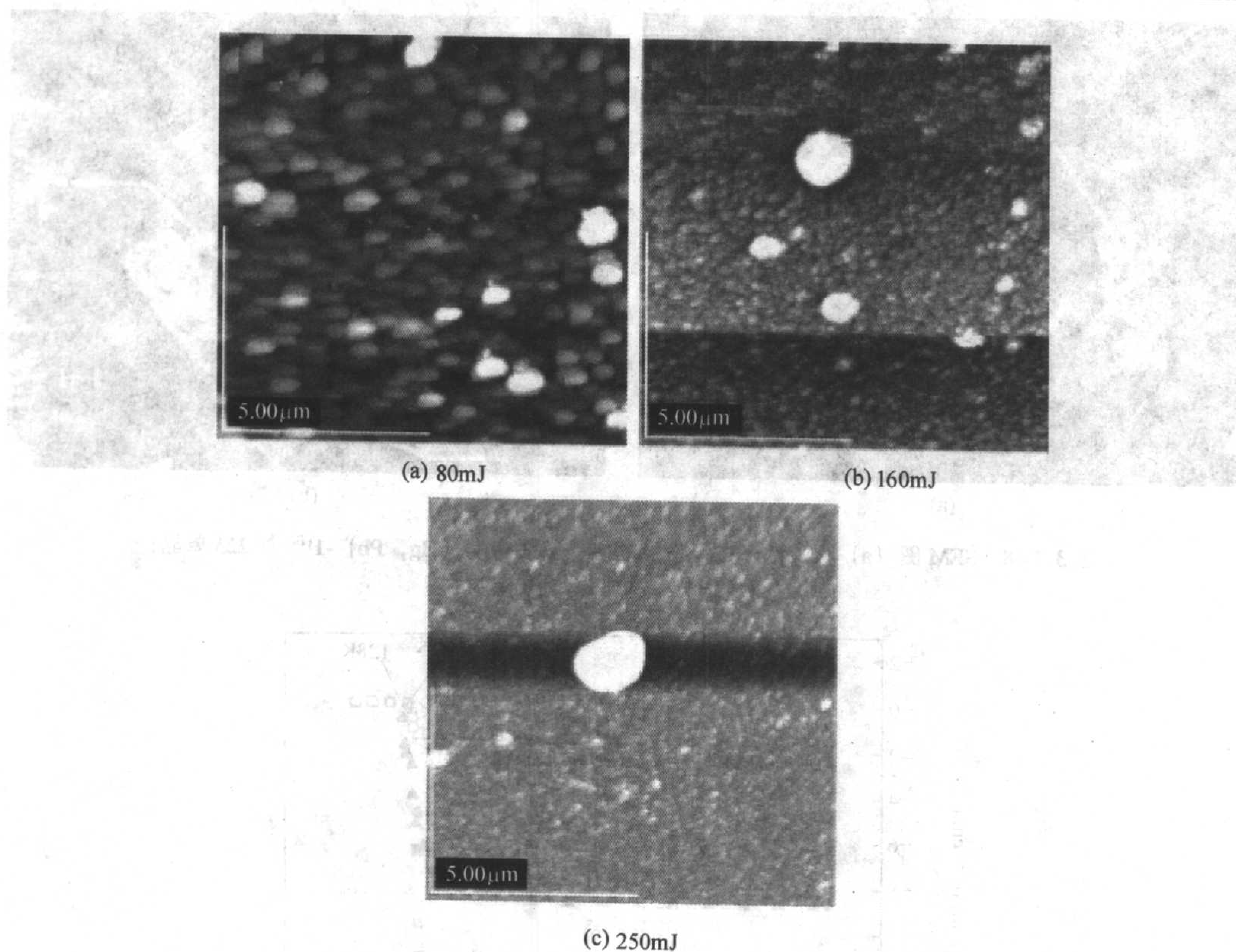


图 3.7-45 (Hg, Re)-Ba-Ca-Cu-O 厚膜的抛光截面内元素 Ca、La、Al、Ba 和 Cu 分布的 X 射线图片

2）脉冲激光沉积（PLD）方法 前驱体薄膜沉积：用KrF准分子激光器（KrF excimer laser，$\lambda = 248$ nm）和$Re_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$作靶源，在13 Pa（100 mTorr）氧气氛下将前驱体薄膜沉积在$LaAlO_3$（LAO）衬底上。然后将薄膜沉积时间为15 min、循环速率（repetition rate）为10 Hz的前驱体薄膜在真空密封的石英管中在780℃反应10 h，其中使用$CaHgO_2$作外部Hg源。图3.7-46为使用各种激光能量沉积在LAO衬底上的前驱体薄膜的AFM图像。表3.7-9列出了在室温下使用不同激光能量时一次合成样品的性质。表明随着激光能量的增加，薄膜生长速度从0.067 nm增加到0.16 nm。这个生长速度与激光能量的非线性关系是PLD所特有的。所有样品均有19 nm的表面光洁度。只有250 mJ时沉积的薄膜的光洁度比较大，为7 nm。图3.7-46显示了在不同能量下沉积的前驱体薄膜的AFM图像。能量较低时（80 mJ和120 mJ），薄膜结构中的颗粒度较大（0.5 μm），随着激光能量的增加，颗粒度减小，到最高能量（250 mJ）粒状结构消失。

表3.7-9 在室温下使用各种激光能量沉积的前驱体薄膜的特性

激光能/mJ	射击一次的生长度/0.1 nm·次$^{-1}$	表面粗糙度/mm	表面形貌	化学计量比			显微颗粒密度/个·μm^{-2}
				Re∶Ba	Ca∶Ba	Cu∶Ba	
80	0.67	19	粒状结构	0.04	2.22	1.17	0.003 4
120	0.92	19	粒状结构	0.08	1.49	1.25	0.004 4
160	1.07	16	细粒状结晶	0.08	1.23	1.25	0.005 0
200	1.20	19	非明显的粒状结构	0.08	1.12	1.25	0.004 8
250	1.80	7	非明显的粒状结构	0.09	3.17	1.23	0.005 9



(a) 80mJ (b) 160mJ (c) 250mJ

图3.7-46 使用各种激光能量沉积在LAO衬底上的前驱体薄膜的AFM图像

（3）单晶样品制备

(Hg, Pb)(Ba, Sr)$_2$Ca$_2$Cu$_3$O$_{8+\delta}$单晶的制备

用传统的熔融生长法制备Hg-1$^{(Ba)}$2（$n-1$）n单晶所遇到的主要问题是：当温度升高时，由于在熔点以下化合物就将失去Hg而分解。一般固态再结晶（solid-state recrystallization）法可以替代熔融生长法，用此方法得到的单晶大小从几十到几百微米。第一块单晶样品的大小是30 μm，是从传统的多晶样品中离析出来的。进一步优化合成条件使得几百微米大小的Hg-1$^{(Ba)}$201和Hg-1$^{(Ba)}$223单晶可以从多晶基质中机械萃取出来。

以制备（Hg, Pb）-1$^{(Ba,\ Sr)}$223单晶为例来说明固态再结晶（liquid-assisted solid-state recrystallization）方法生长单晶的过程。

名义组分为$(Ba_{1-x}Sr_x)_2Ca_2Cu_3O_y$（$x = 0.25$, 0.50和0.75）的初始氧化物粉末通过烘干，或由相应的硝酸盐溶液蒸发并且在650～660℃进一步分解盐混合物而得到前驱体材料。前驱体中的氧含量由碘滴定法确定。然后将前驱体和适量的HgO和PbO粉末在手套箱中混合，压成片。几个片同时放进氧化铝坩埚中，连同一个熔融的石英棒一起插入一个

熔融的石英管中，放石英棒的目的是为了减少管中空余部分的体积。为了控制总的氧含量，在管中同时加入小片 Cu_2O、Ag_2O 或 Ag_2O_2，其质量用下面的方程式计算：



$$Cu_2O + 0.5O_2 \longrightarrow 2CuO \quad (3.7\text{-}1)$$



$$Ag_2O \longrightarrow 2Ag + 0.5O_2 \quad (3.7\text{-}2)$$



$$Ag_2O_2 \longrightarrow 2Ag + O_2 \quad (3.7\text{-}3)$$

抽空和密封的石英管放入不锈钢容器中以防止石英管爆炸。图 3.7-47 为实验装置示意图。该容器直接通过一个帽与一个气瓶相连，可将高达 50～10 MPa 的外部气压加到该管中。由高质量的熔融石英制成的的小石英管（内径 10 mm、壁厚 2 mm）的强度保证足以承受 Hg 在 850℃温度下 40 MPa 的蒸气压。此条件足够来合成纯的 Hg 替代的 $Hg\text{-}1^{(Ba)}223$ 化合物。然而，对 Sr 替代 Ba 的样品，需要更高的温度和气压。此时，内部石英管的压力可能达到了它的极限，所以爆炸的可能性将大大提高。

图 3.7-48 为用此方法生长的不同形态的（Hg，Pb）-1（Ba，Sr）223单晶的 SEM 图像。图 3.7-49 三批单晶的磁化率曲线。

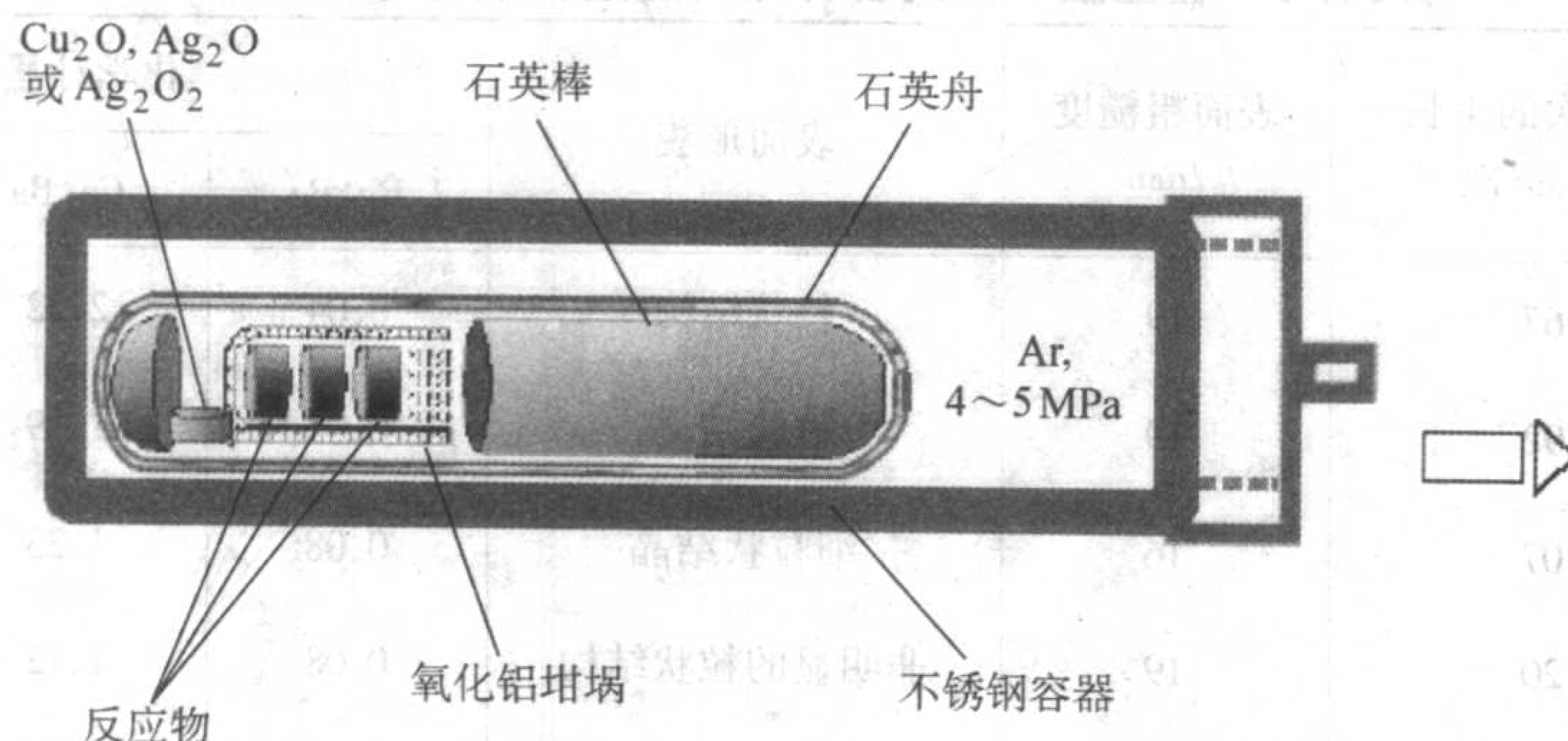


图 3.7-47 （Hg，Pb）$-1^{(Ba,\ Sr)}223$ 单晶生长反应炉示意图

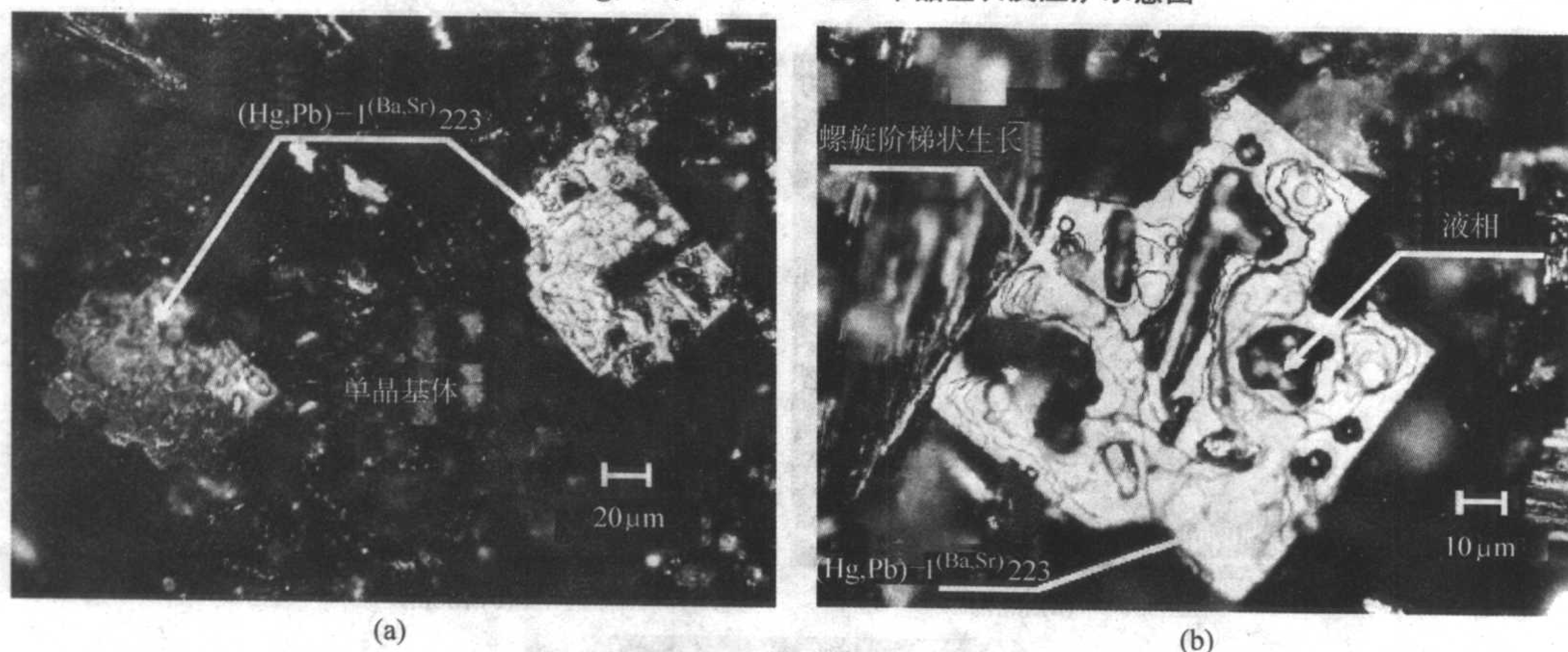


图 3.7-48 SEM 图（a）稀疏地嵌在低密度的多晶基质中的（Hg，Pb）$-1^{(Ba,\ Sr)}223$ 单晶；（b）有液相和螺旋阶梯生长相的晶体

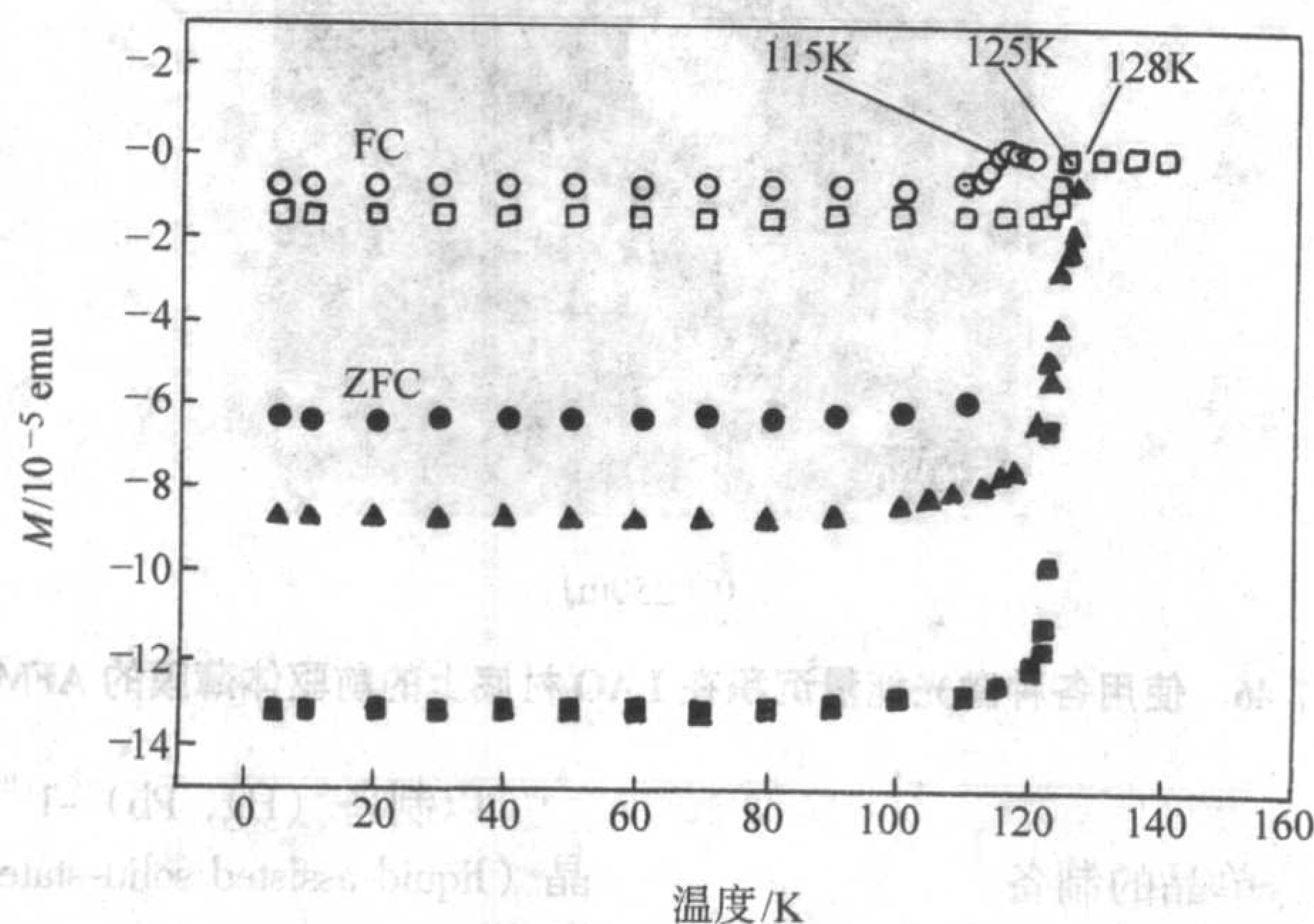


图 3.7-49 （Hg，Pb）$-1^{(Ba,\ Sr)}223$ 单晶的磁化率（FC：空心符号 和 ZFC：实心符号）Sr 含量分别为 x = 0.25（△和▲），0.50（□和■），0.75（○和●）

5.3 汞系超导体的元素替代效应及其物性

可以说，迄今为止所发现的所有铜氧化物高温超导体都属于掺杂型超导体，即在反铁磁绝缘母体化合物的基础上，通过不同位置上的元素替代或改变氧含量引入电子或空穴型载流子而得到的。元素替代也已成为发现新型超导材料以及研究超导体的磁通钉扎进而提高其临界电流的重要手段。

Hg 系超导体虽然具有最高的超导转变温度，但是这个

系列超导体在合成材料的稳定性以及弱连接方面也存在很多问题。

所有的汞系超导体都具有活泼的化学性能。主要原因是化合物很容易失去 Hg 而分解。例如将 Hg-1201 在丙酮中研磨，其结构因损失 Hg 而逐步分解成 Ba 和 Cu 的非晶态氧化物。即使在空气中研磨，Hg-1201 晶粒的表面也总是覆盖着一层这样的氧化物。这种覆盖层在电子束照射下可以重新结晶成 Ba_2CuO_3 的微晶粒。因此，用化学替代的方法可以起到稳定汞系化合物的作用。

高温超导体的元素替代一般分为两类：即［CuO_2］面内的替代和［CuO_2］面外的替代。而对 Hg 系而言，主要是指［CuO_2］面外（即对 Hg 和 Ba 位）的替代。

汞系超导体与单层 Pb、Tl 超导体同构，Pb 和 Tl 都可以部分地替代汞系超导体中的 Hg 形成较稳定的固溶体，另外，Re 等元素也可以取代 Hg 使其结构稳定下来。

Hg 超导体虽然具有最高的超导转变温度，但 Hg-1223 的本征钉扎却不如 Y-123。普遍认为这是由于 Hg 系超导体中的电荷库层厚度（对 Hg-1223 为 0.94～0.95 nm）比 Y-123 (0.83 nm)大，致使 Hg-1223 具有很强的各向异性（即各向异性参数 γ 很大），对 Hg-1223，$\gamma=44$，而 Y－123 的 $\gamma=6$。通过用 Sr 替代 Hg-1223 中的 Ba 可以明显地缩短电荷库层厚度，同时［CuO_2］面间的电荷分布更均匀。在 Hg-1223 中，Re 的替代可以改善不可逆场，尽管 γ 也由 44 增加到 72，通过 Pb 的掺杂也可以提高其钉扎特性。

另外，通过将 Ag 加入 Hg-1223 化合物中能够改善化合物的超导特性，因为 Ag 的出现将影响最后样品的纯度和提高钉扎性能。由金属氧化物 Ag_2O、HgO、PbO、BaO、Bi_2O_3、CaO 和 CuO 直接合成了 $Hg_{1-x}Pb_xBa_2CaCu_3O_{8+\delta}$（$x=0.1$ 和 0.2）和 $Ag_y(HgBa_{1.9}Bi_{0.1}Ca_2Cu_3O_{8+\delta})_{1-y}$（$y=0.1$ 和 0.2，分别简写为 Ag-01 和 Ag-02），无需制备前驱体材料。由此方法得到的 Hg（Pb）-1223 化合物的 T_c 是 134 K，Ag-Hg-1223 的 T_c 是 131 K，随着 Ag 含量的增加，Ag-Hg-1223 的超导体积分数（superconducting volume fraction）降低。虽然与 Hg (Pb) -1223 相比，Ag-Hg-1223 的超导体积分数稍低，但 Ag-Hg1223 具有更高的交流磁化率和钉扎势。图 3.7-50 是测得的 Ag-Hg-1223 和 Hg（Pb）-1223 的交流磁化率，很明显 Ag-Hg-1223 具有更大的交流磁化率。

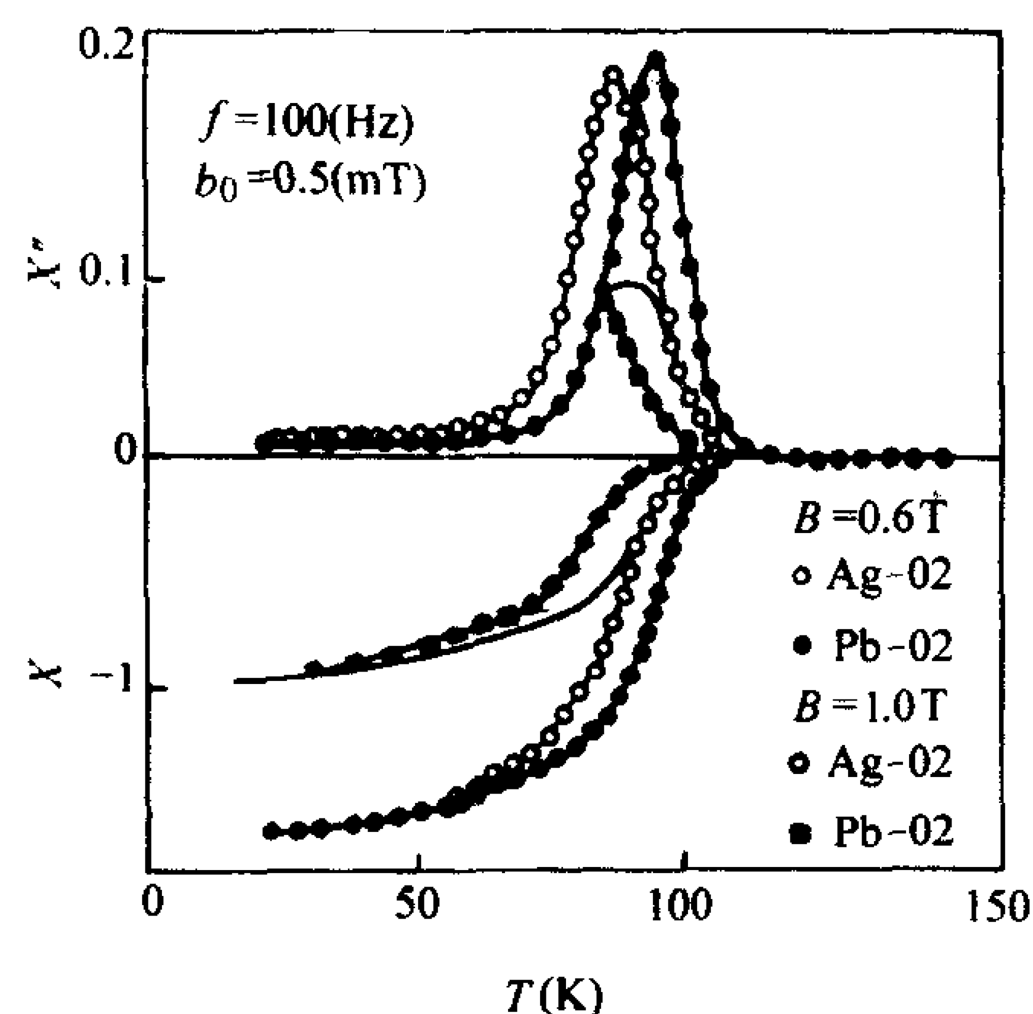


图 3.7-50 Ag-Hg-1223 和 Hg（Pb）-1223 的交流磁化率

图 3.7-51 为 4.2 K 温度下，Hg-Pb-Bi-Ca-Cu-O 的临界电流密度与磁场的关系曲线，临界电流密度随着磁场的增加（从 10^{-3} T 到 100^{-2} T）而明显地降低，表明了晶粒间存在的弱连接。

H. M. Shao 等通过测量样品的电阻温度关系（R-T）、交流磁化率与温度关系（χ-T）、扫描电镜（SEM）、X 射线衍射（XRD）、透射电镜（TEM）、电子探针显微分析仪（EPMA）、中子散射、X 射线电子谱，联合以上数据得到了 $(Hg_{1-x}Pb_x)Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ 的电子态随掺杂量演化的相图（图 3.7-52）。

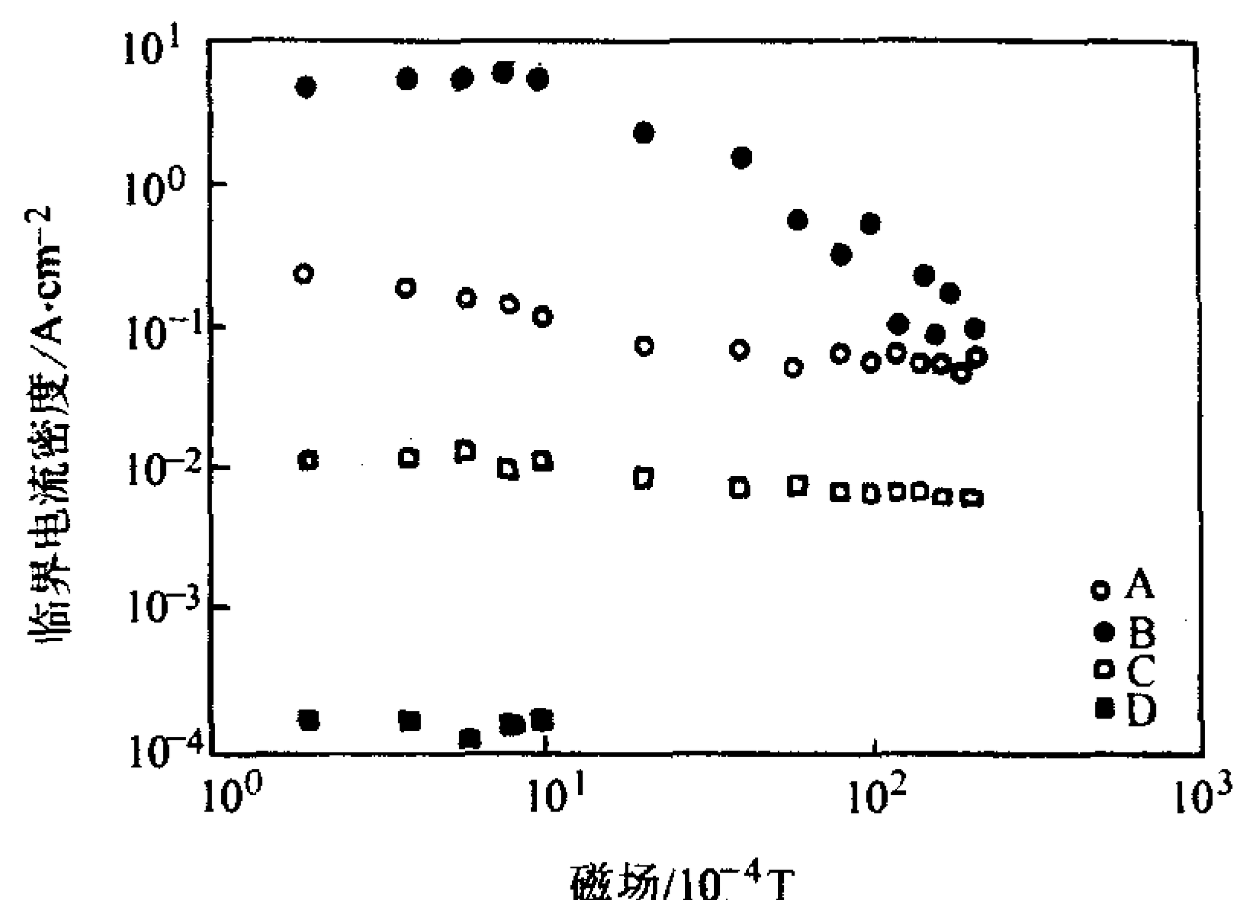


图 3.7-51 在 4.2 K，Hg-Pb-Bi-Ca-Cu-O 的临界电流密度与磁场的关系曲线

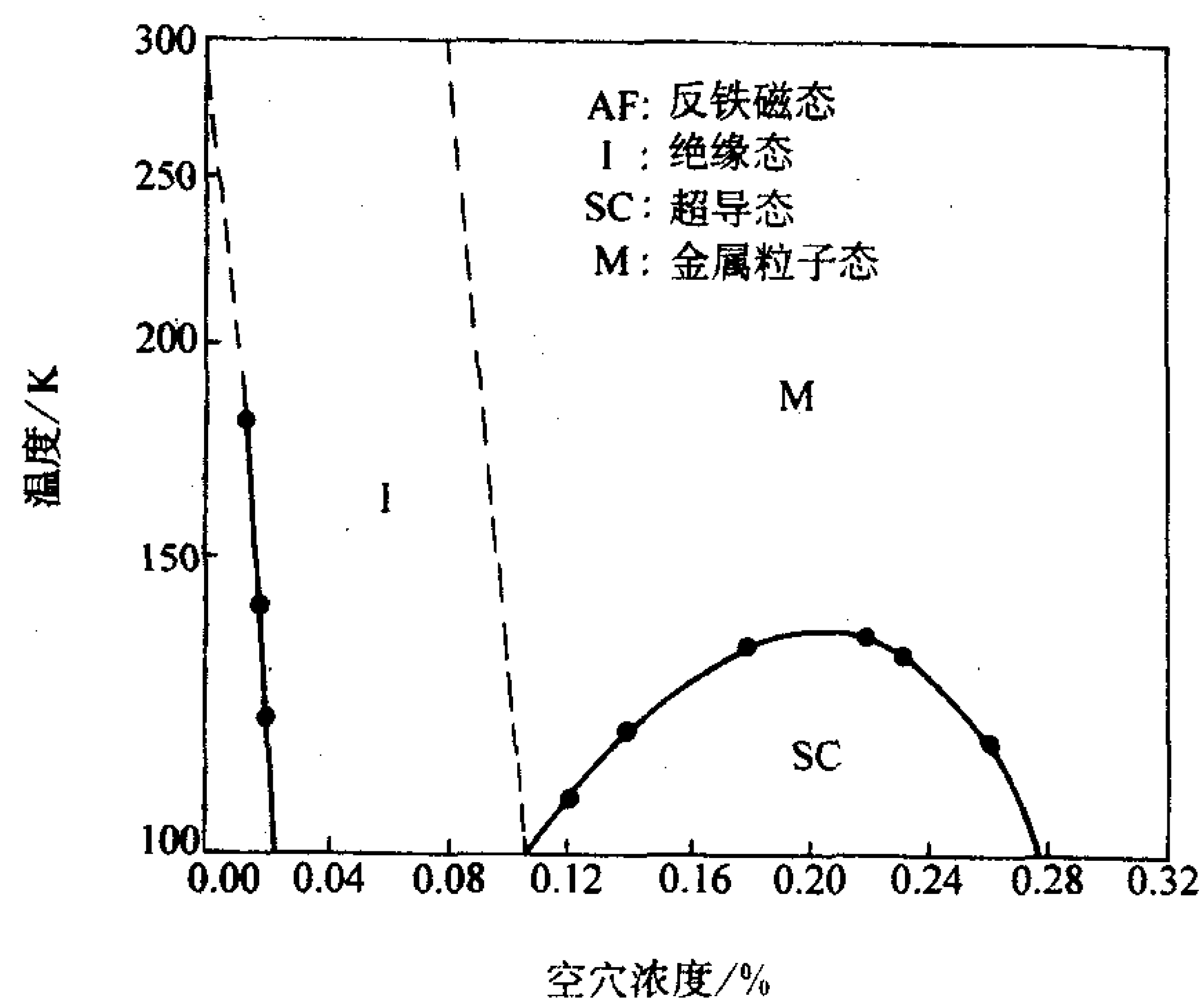


图 3.7-52 $(Hg_{1-x}Pb_x)Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ 化合物的电子态相图

(1) Hg 系超导体的氧含量对其超导特性的影响

多元金属氧化物陶瓷的不寻常的物理特性被认为很大程度上是与其组成成分的化学剂量比有关。在过渡金属氧化物中，氧的非理想化学配比严重地影响着合成材料的结构转变和其他物理性质。氧含量是高温铜氧化物超导体的重要化学参数。氧含量的变化将引起 Cu 价态的变化并影响超导体的 T_c。如通过控制氧含量的变化，$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的 T_c 可从 0 K（非超导）变到 90 K，超导转变温度 T_c 随着氧含量的增加而上升。另外，在 Bi-、La-及其他相关体系中也观察到了氧的化学剂量比对它们的物理和化学性质的影响。Hg 系铜氧化物超导体的氧化学配比问题也同样得到了广泛的关注。合成高质量的超导材料仍然是 Hg 系超导体研究中的一个问题。许多组都报道了 Hg 系超导体在氧气流中进行退火处理将提高样品的 T_c，进行后退火处理后，Hg-1223 的 T_c 更是提高了大约 15 K，对 Hg-1212 几乎没有观察到任何变化。对于过渡金属替代的 $Hg_{1-x}M_xBa_2CuO_y$ 和 $Hg_{1-x}M_xBa_2CaCu_2O_y$ 样品，进行后退火处理后发现 T_c 却降低。表 3.7-10 列出了一次合成和进行后退火处理的 Hg-1212 和 Hg-1223 样品的晶格参数和 T_c。高温超导体的 T_c 和载流子浓度呈现抛物线型的对应关系，T_c 最高处所对应的是最佳载流子浓度（一般为

0.15/Cu)，针对样品载流子浓度的大小补不足而抑或有余则可调节 T_c 为最佳。如果样品是过掺杂的，则通过在惰性气体或真空中进行失氧处理，可以减小载流子浓度从而使 T_c 上升。如果样品是欠掺杂的，则通过在氧气中低温(＜500℃)处理补充氧，增加载流子浓度使 T_c 上升。

表 3.7-10 一次合成和进行后退火处理的 Hg-1212 和 Hg-1223 样品的晶格参数和超导特性

变量	Hg-1212		Hg-1223	
	一次合成	氧化处理	一次合成	氧化处理
a/0.1 nm	3.865 5 (2)	3.860 1 (2)	3.856 9 (3)	3.852 2 (2)
c/0.1 nm	12.724 (1)	12.706 (1)	15.848 (2)	15.833 (3)
$V/(0.1\ \mathrm{nm})^3$	190.12 (2)	189.32 (2)	235.75 (3)	234.95 (3)
T_c/K	111	127	109	134

(2) 汞系超导体的压力效应

高压已经被广泛地应用于高温超导体的研究中，并且对高温超导体的材料合成、新材料的探索和物性研究都发挥着重要的作用。大多数铜氧化物超导体的 T_c 都存在着正的压力效应（即在压力下 T_c 有不同程度的提高）。汞系超导体的压力效应是十分显著的。首次测量欠掺杂的 Hg 超导体的压力效应时，就表明 T_c 随着压力以 1.7 K/GPa 的速率增长。后来高质量的（包括最佳掺杂和过掺杂）样品合成出来以后，使 T_c 的压力效应（增长速率 dT_c/dp）有了更大的提高。其中 Hg-1223 的压力效应最不寻常。朱经武等在高压下（15 GPa）将 Hg-1223 的 T_c 从常压下的 135 K 提高到 153 K，此后其小组又将其提高到 31 GPa 下的 164 K，这是迄今为止所能达到的 T_c 的最高纪录。图 3.7-53 为 Hg-1223 在不同压力下的电阻温度曲线。图 3.7-54 为不同小组得到的 Hg-1223 的压力效应曲线。此外，汞系超导体中的其他成员的转变温度在压力下也都有不同程度的提高。如 Hg-1212 的 T_c 从常压的 128 K 提高到 29 GPa 下的 154 K；Hg-1201 的 T_c 也从常压的 97 K 提高到 24 GPa 下的 118 K。图 3.7-55 为 Hg-1201、Hg-1212、Hg-1223 的 T_c的压力效应示意图。

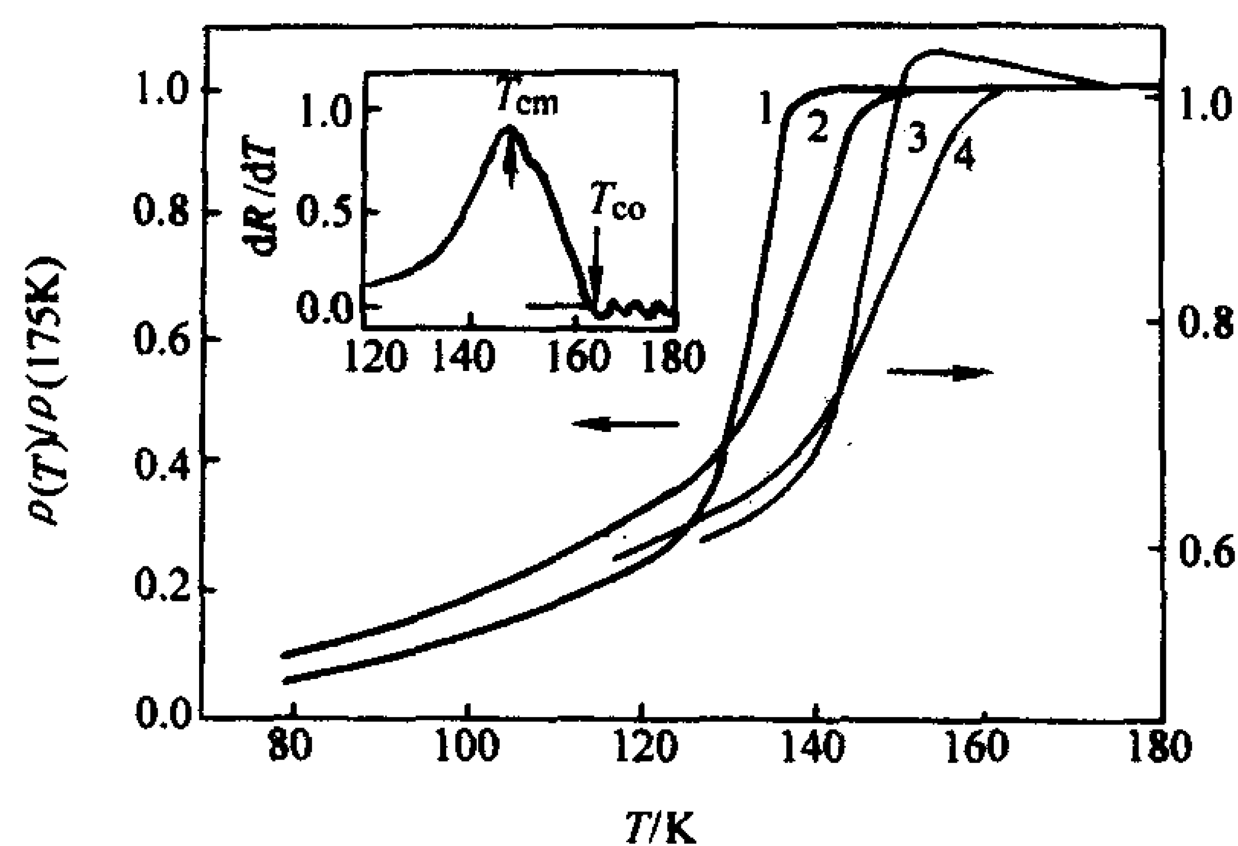


图 3.7-53 Hg1:2:2:3 在各种压力下 (1) 0.5 GPa，(2) 5 GPa，(3) 11 GPa，(4) 31 GPa 的 ρ (T) 曲线。小图为在 31 GPa 下的 dR/dT-T 曲线，表明 T_{co}和 T_{cm}的确定方法

由于铜氧化物超导体尤其是 Hg 系超导体巨大的压力效应，人们自然就要研究产生如此大的 T_c 的压力效应的物理原因，不仅从实验上而且从理论上都成为了 Hg 系超导研究的重点。

由于 Hg-12 ($n-1$) n 超导体的 T_c 在压力下普遍地都有约 24～30 K 的提高，不论含几个无限层单元（即不论 n 等于几）的 Hg 系超导体，表明它们可能具有共同的原因。而后来对在常压下有同样 T_c (134 K) 的 Hg (xPb) -1223 的压力效应的研究（如图 3.7-56），表明当 $x=0.1$ 时，在 10 GPa 下 T_c 提高到 151 K，而当 $x=0.2$ 时，在 9 GPa 下 T_c 仅为 145 K。Pb 掺杂对 T_c 的巨大影响也使人们把 Hg-12 ($n-1$) n 超导体在压力下 T_c 的大幅度提高归因于 Hg 的出现，可能与 Hg 系化合物中线性的氧配位 (linear oxygencoordination) 有关。

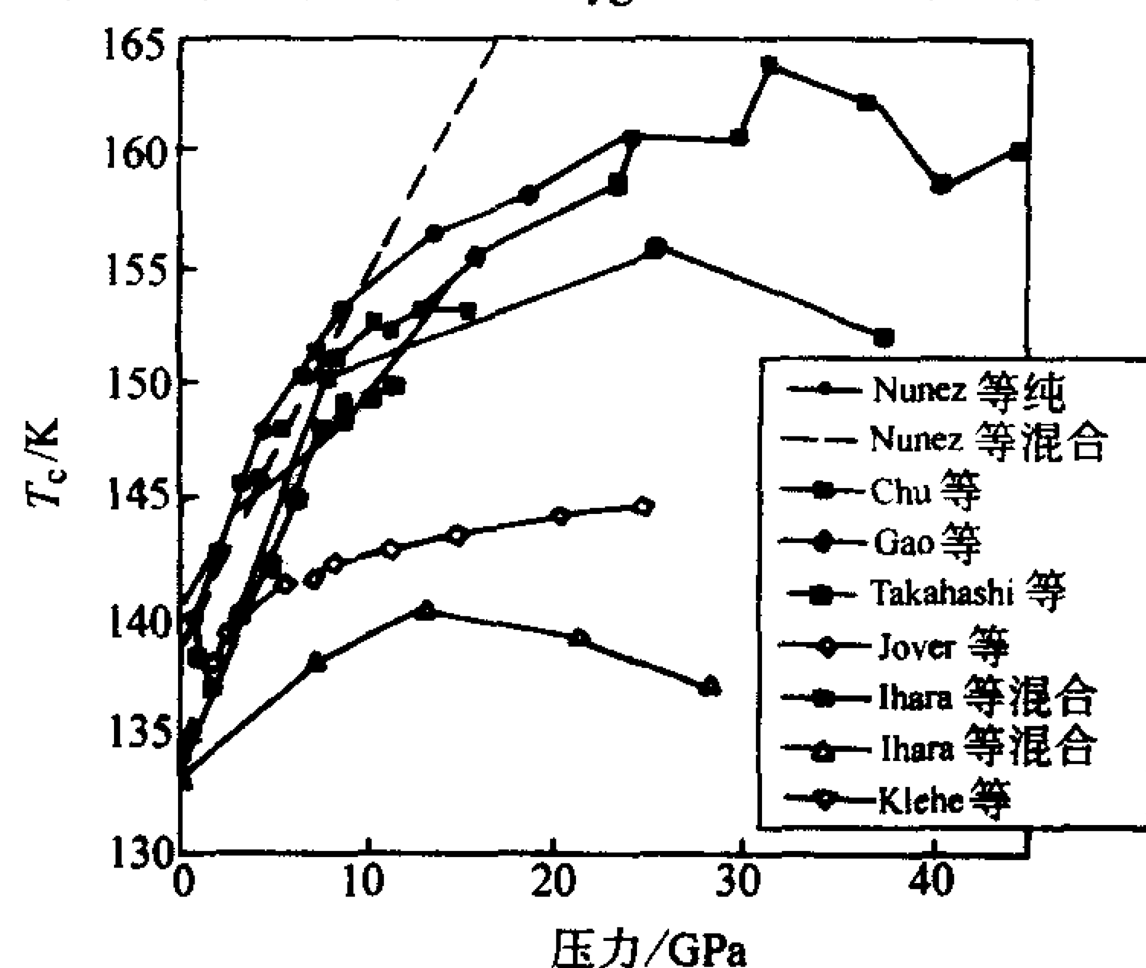


图 3.7-54 不同小组测得的 Hg-1223 的 T_c 与压力的关系

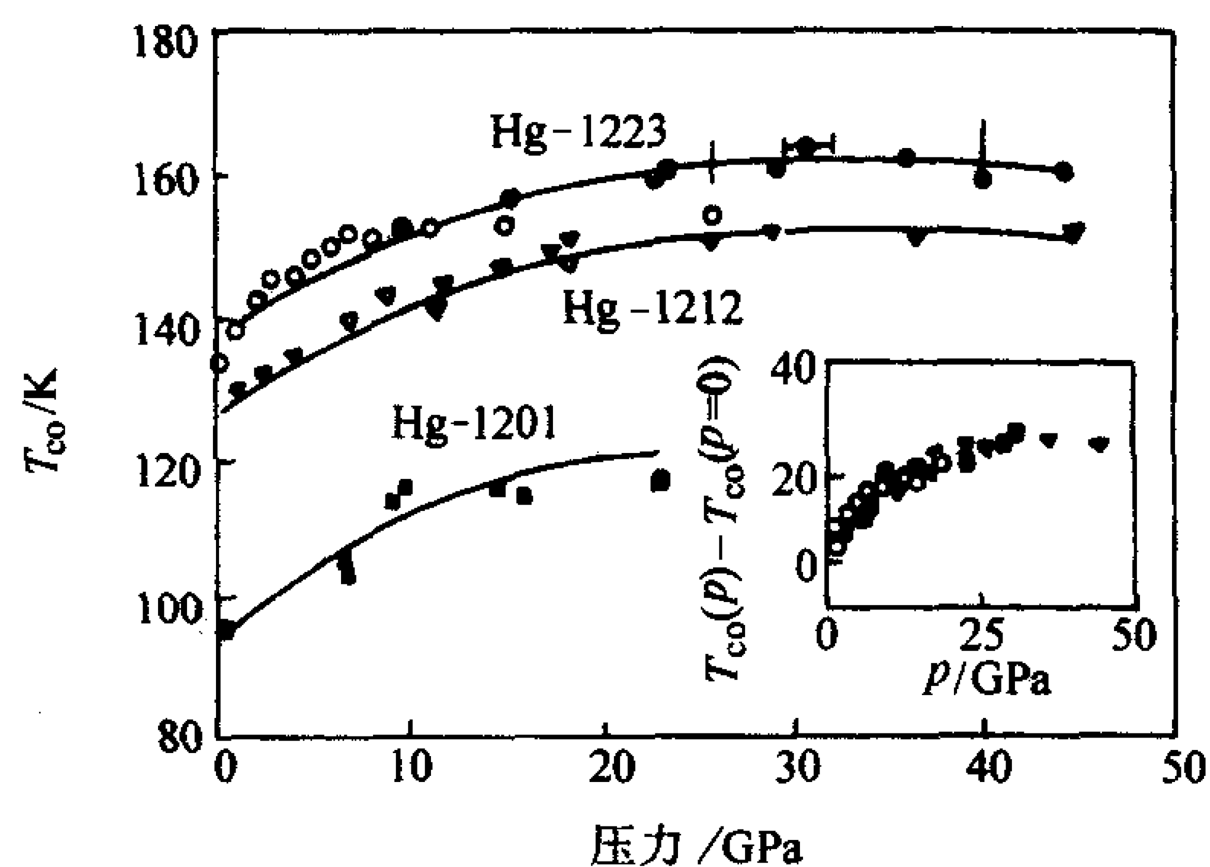


图 3.7-55 Hg-1201、Hg-1212 和 Hg-1223 的 T_{co}-P 曲线
小图为这三种化合物的 T_{co} (p) $-$ T_{co} ($p=0$) -p 曲线

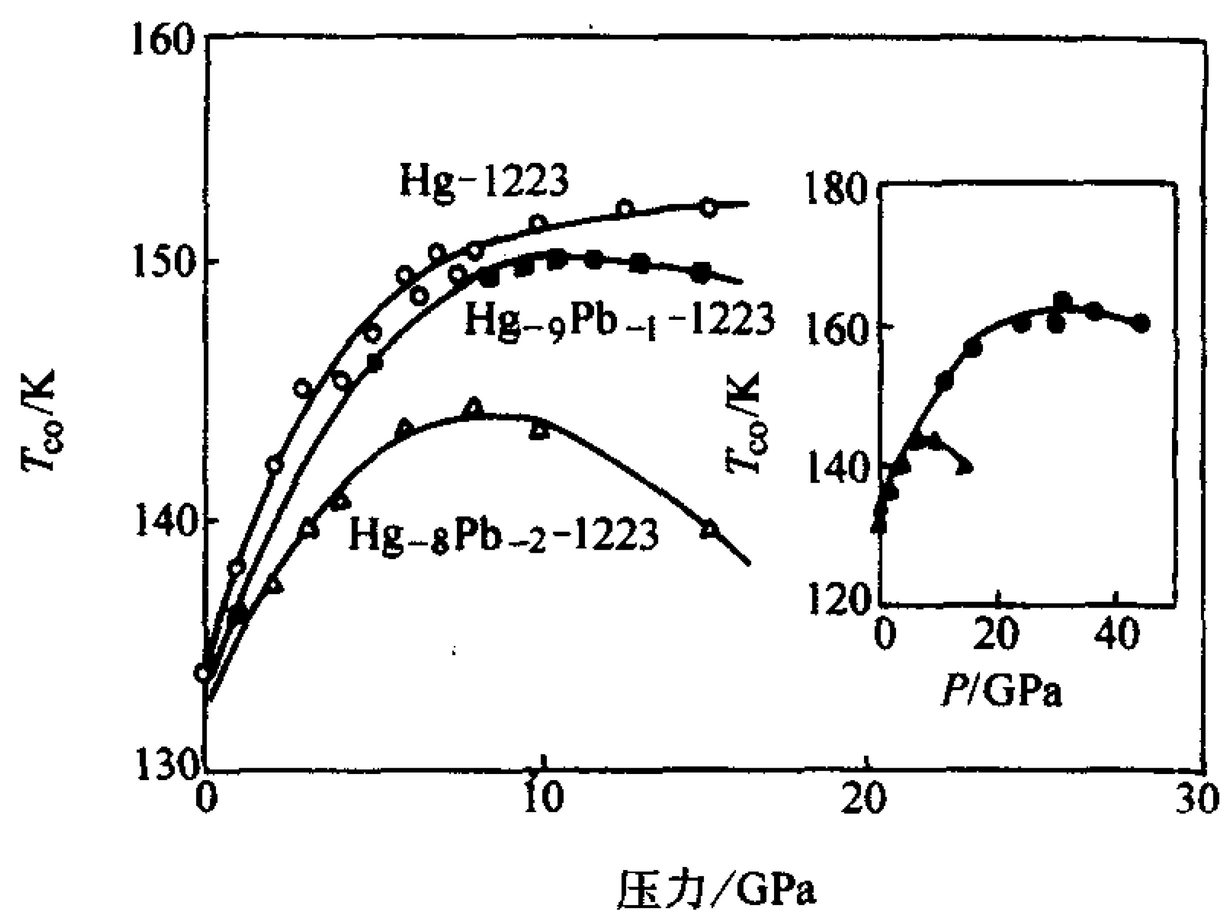


图 3.7-56 Hg (0.1Pb) -1223 和 Hg (0.2Pb) -1223 的 T_{co}-p 曲线

有关产生 T_c 压力效应的原因纵说纷纭，但目前大家比较认同的 T_c 压力效应的原因至少有两个：一个是电荷转移引起的载流子浓度的变化（三次项）；另一个为 T_c 随着压力的本征变化（线性项）。

通常在 10 GPa 以下本征项起主要作用，而在 10 GPa 以上，则电荷转移可能占主导地位。如图 3.7-57 从某种程度上反映了这一点。

$$T_c(n_h, p) = T_c(n_h, 0) + \left\{ \frac{dT^i(p)}{dp} + 2\beta T_{cmax}\left[\frac{dn_h(p)}{dp}\right](n_{hopt} - n_h) \right\} p + \left\{ -\beta T_{cmax}\left[\frac{dn_h(p)}{dp}\right]^2 \right\} P^2$$

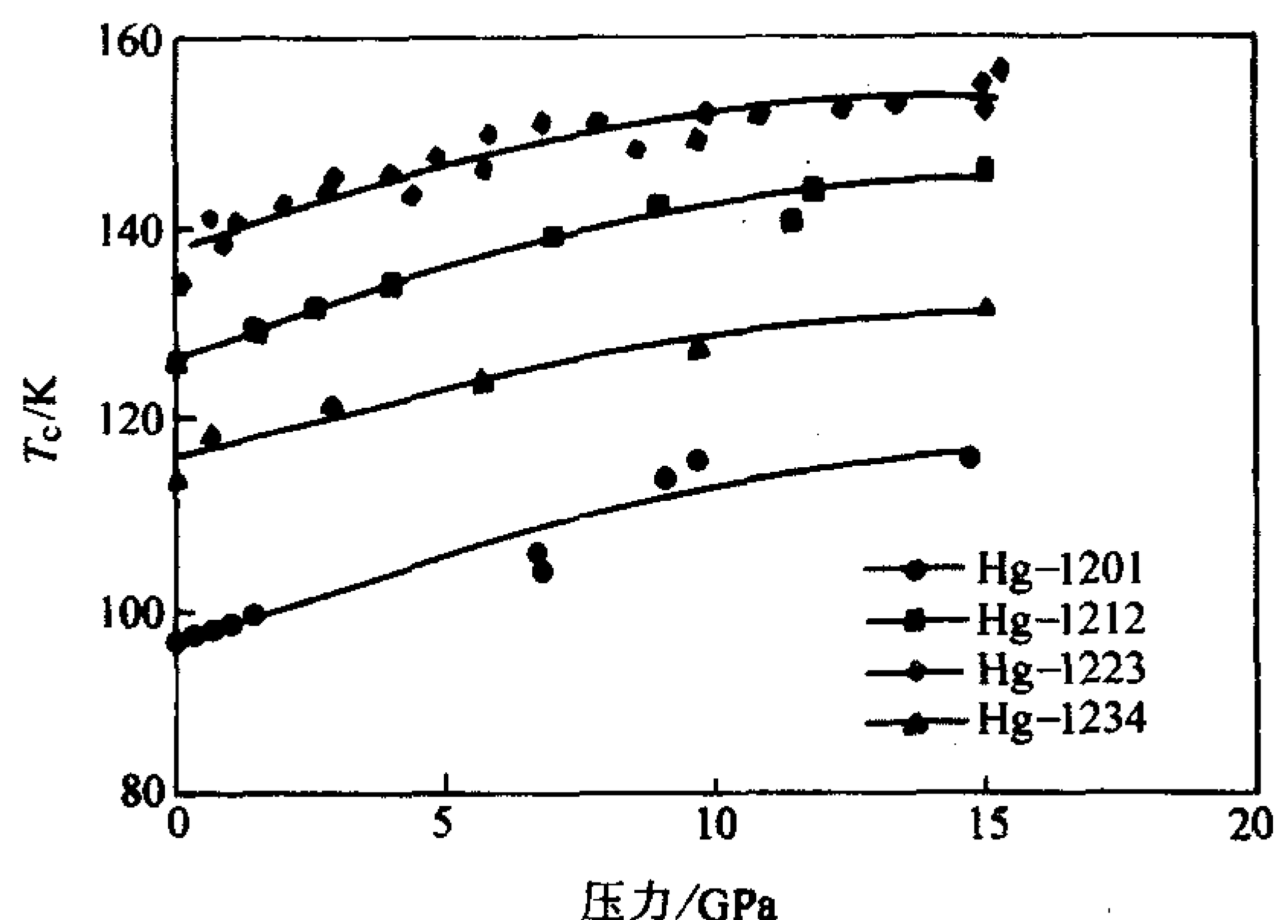


图 3.7-57　Hg 系超导体的四个成员的 T_c 的压力效应

Hg - 1201—> 2.02 K/GPa; Hg - 1212—> 2.2 K/GPa;
Hg - 1223—> 2.07 K/GPa; Hg - 1234—> 1.7 K/GPa

6　高温超导体的应用

6.1　超导体的应用简介

在能源日趋紧张的现代社会，超导体的出现和应用为人类能源变革带来了巨大的希望，高效、洁净、安全的超导制品已经开始出现并部分商品化。超导体的应用分为两大部分，即用于大电流强磁场的强电应用和用于微弱信号检测传输和感应的弱电应用。强电应用指可以负载大电流和在强磁场条件运行的超导产品，主要包括超导磁体、磁悬浮、大电流传输电缆等。超导体在超导状态具有零电阻性质，所以可以用于无损耗的负载大电流，如用超导电缆进行电力的传输或通过提高电流产生强磁场。在研制高场磁体方面超导体具有无可比拟的巨大优势，常规的电磁体一般是在 2 T 左右，对于 3 T 以上的磁场一般是由超导磁体产生。利用超导体绕制的磁体已可达 20 T 以上的静态强磁场，它没有热损耗，体积小且重量轻，成为高能物理、受控热核反应、凝聚态物理、生物物理、医学等基础学科研究中的重要工具。很多大型热核工程项目、粒子加速器和同步辐射等大型装置所需的强磁场，都是由超导磁体产生的，现代社会对利用超导体研制的高指标小型化持久性的磁体、发电机、储能设施给予很高的期望和需求。Meissner效应则在磁悬浮等磁电转换上具有重要应用，例如可以研制开发天线、重力仪和轴承等，具有小型、高速、无摩擦等特点。1962 年，Brian Josephson预言超导配对电子具有的量子相干性将导致超导电流可以在没有外加电场的情况下穿过小于超导相干长度的非超导或绝缘层，这一现象称为直流Josephson效应。这种在两个超导体之间放入一个极薄的绝缘层，其厚度小于超导体的相干长度，从而引起两侧超导波函数耦合的结构称为超导隧道结或Josephson结。Josephson结能够吸收和发射电磁波的现象称为交流Josephson效应，例如在外加电场的情况下，超导电流则以 $2\,eV/h$（这里 e、h、V 分别是电子电荷、普朗克常数和外加直流电压）的频率产生振荡。在多连通超导体或第二类超导体中，磁通量 ϕ 是量子化的，$\phi = n\phi_0$（n 为整数），其中 ϕ_0 为磁通量子，其数值为 $\phi_0 = ch/2e = 2.07\times10^{-11}\,T\cdot cm^2$（$c$、$e$、$h$ 分别是光速、电子电荷和普朗克常数）。利用 Josephson 效应制成的超导-绝缘体-超导三明治型的 Josephson 结可以研制宏观超导量子相干器件（SQUID），用来测量极微弱和精细的磁电信号，它构成了超导体弱电应用的重要基础。超导体的弱电应用主要包括各种超导结、微波器、磁强计、超导量子干涉仪（SQUID）、稳压源、磁电标准计量仪以及超导量子电子学等。通过隧道效应可以研制一系列高精度的磁电敏感元件，例如超导磁强计已可检测 10^{-13} T 的磁场强度，伏特计可检测 $10^{-15} \sim 10^{-17}$ V 的电压，而基于 Josephson 结的量子相干效应研制逻辑元件的开关时间可达 10^{-11} s，且不具有发热的现象，这对研制未来的高速大容量的超导计算机非常有用。此外，隧道效应还可应用于微波发射源、亚毫米波通讯等，可以用于信息传感和存储。在现代社会，为了满足快速增长的信息需要，人们对于超导和半导体工业结合的超导电子产业寄予强烈的期望。

在高温超导体出现以前，传统的低温超导体如 NbTi 合金等已经有了几十年的开发研究历程，由于优良的加工特性、稳定的超导性能和较低的成本，已成功地应用在从强电到弱电的多个领域。例如，从核磁共振成像、加速器用的高强磁场到超导量子干涉仪等，已在现代高科技社会起到重要作用。但是，这些材料必须在液氦温区使用，低 T_c、昂贵的液氦价格、复杂的低温制冷技术严重制约了超导体的大规模的开发应用。液氮不仅价格非常便宜，且液氮资源丰富、制冷技术简单，液氮温区高温超导体的出现无疑为人们实现长期的梦想提供了空前的机遇。在对高温超导体的应用给予了厚望的同时，也应该清醒地认识到高温超导材料陶瓷的一些内禀特性，它们对高温超导体的应用开发形成了制约。例如陶瓷材料普遍存在的颗粒弱连接降低了体材料和应用有关的临界参量指标，此外陶瓷材料的脆性也导致高温超导体的延展性和机械加工特性远不如低温超导合金，而且高温超导体的相对化学稳定性也有待进一步提高。高温超导体的应用开发基本上是在原有低温超导体的经验基础上进行的，一部分是对材料本身的研制，另一部分是原理性样机的设计和制作。和低温超导业已建立的超导产品相对比，对高温超导体的研发尚未形成相应的产业规模，主要集中在电缆、限流器、发电机、电动机、储能系统、电子通讯等方面。尽管如此，经过近十多年的努力，高温超导体的应用开发已经在线材、块材、单晶、薄膜的研制上取得了重要的进展。几类主要高温超导体有关的应用基础研究，在前述各节略有提及，本章就高温超导体在电力技术和信息技术两大领域的应用进展和展望做一概论。

6.2　高温超导体的电力技术应用

超导体的电力应用涉及多个领域，它们对材料的临界特性的要求各有不同，表 3.7-11 列出了限流器、马达、发电机、超导磁能储存、电缆、变压器等典型的超导体电力应用设备所需的参数。如表 3.7-12 所示，相对于低温超导体，高温超导体在高温高场应用上具有性能上无可比拟的优势。

第二类超导体和应用密切相关的一个物理参量是不可逆场 H_c^*，表示体临界电流为零的磁场，它可能比上临界场 H_{c2} 低很多。超导体只有在不可逆场 H^*（T）以下运行才可能维持零电阻的特性，而高于 H^*（T），由于磁通线运动产生了能量的耗散。图 3.7-58 给出了几种主要的应用型超导材料的临界场和温度的关系，Bi-2223 和 YBCO-123 的性能显然优于低温超导材料，而 YBCO-123 的不可逆场 H_c^* 又远远好于各向异性很强的 Bi-2223。这是高温超导体在应用开发上相对于低温超导体的天然优势，高温超导体大规模的电力应用依赖具

有高临界电流密度且可在高温区运行的超导电缆的研发，在物理指标上能够满足这样要求的已知最佳材料是 Bi-2223 和 Y-123 高温超导体。利用 Bi 系材料研制电缆、磁能存储器件、变压器、限流器和马达等已经得到成功的验证，下一步广泛推广应用以及替代现有的以 Cu、Fe、Al 为核心的电力系统则需要实质性提高这些产品的性能价格比。

表 3.7-11 大规模超导体电力应用所需的各项指标

应用	临界电流密度 /A·cm^{-2}	磁场/T	温度/K	工程临界电流/A	线长/m	应力/%	弯曲半径/m
电缆	$10^4\sim10^5$	<0.2	65~77	100/股	100	0.4	2
变压器	10^5	0.1~0.5	65~77	$10^2\sim10^3$	1 000	0.2	1
发电机	10^5	4~5	20~50	>1 000	1 000	0.2	0.1
限流器	$10^4\sim10^5$	0.1~3	20~77	$10^3\sim10^4$	1 000	0.2	0.1
马达	10^5	4~5	20~77	500	1 000	0.2~0.3	0.05
超导储能系统	10^5	5~10	20~77	10^4	1 000	0.2	1

表 3.7-12 几种主要超导体的物理参量、结构和应用指标

材料	晶体结构	各向异性 ($H_{c_2}\parallel/H_{c_2}\perp$)	T_c/K	H_{c_2} (4.2 K)/T	H_c^*/T	相干长度 $\xi(0)ab$/nm	穿透深度 $\lambda(0)ab$/nm	拆对电流密度 (4.2 K)/A·cm^{-2}	临界电流密度 /A·cm^{-2}	$\rho(T_c)$ /μΩ·cm
Nb47%(质量分数)-Ti	体心立方	1	9	12	10(4.2 K)	4	240	3.6×10^7	4×10^5(5 T)	60
Nb3Sb	A15立方	1	18	27	24(4.2 K)	3	65	7.7×10^8	约10^6	5
MgB_2	六方层状	2	39	15	8(4.2 K)	6.5	140	7.7×10^7	约10^6	0.4
YBCO-123	层状钙钛矿	7	93	>100	5~7(77 K)	1.5	150	3×10^8	约10^7	~50
Bi-2223	层状钙钛矿	50~100	110	>100	0.2(77 K)	1.5	150	3×10^8	约10^6	约150~800

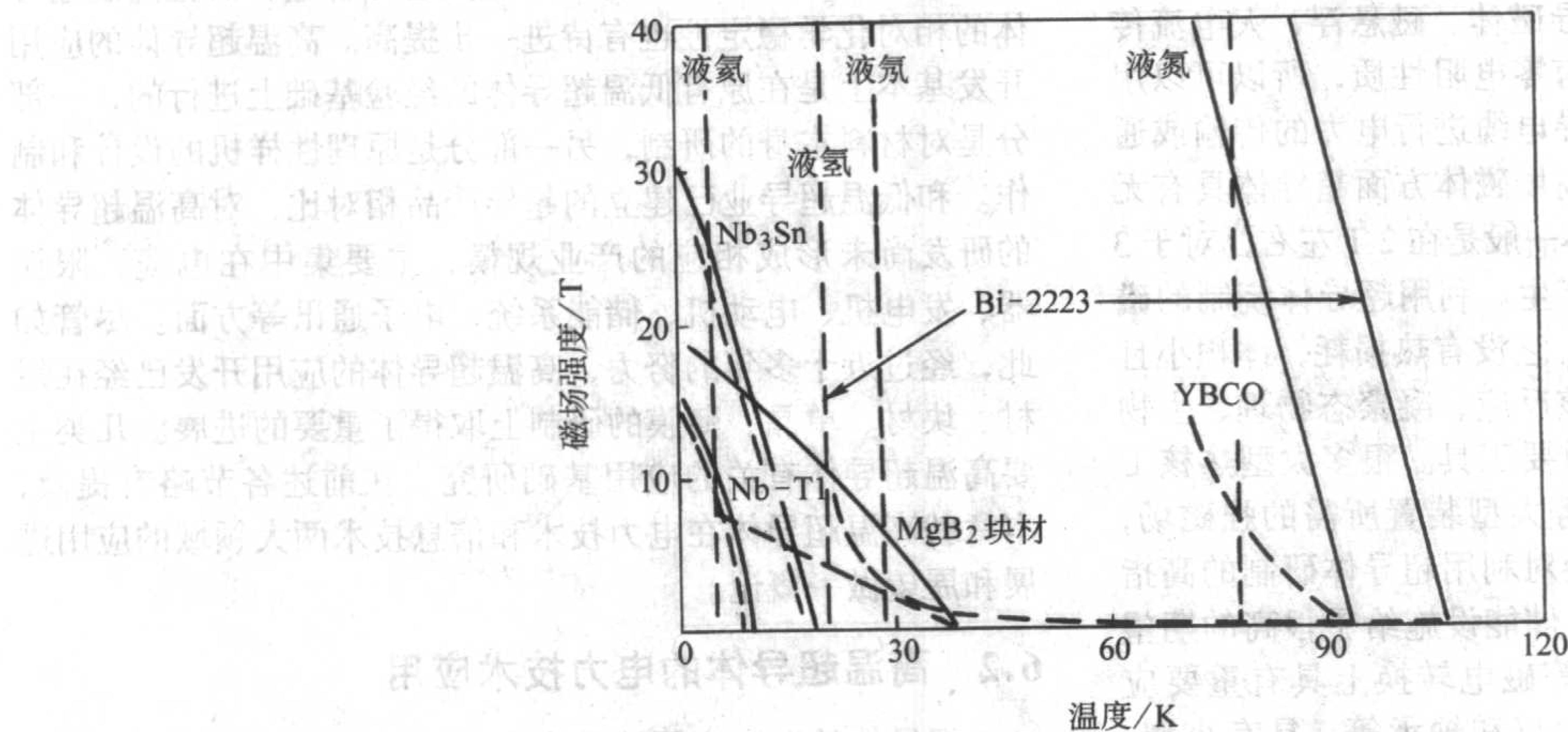


图 3.7-58 几种主要的应用型超导材料 Nb-Ti 合金（T_c10 K）、Nb3Sn 合金（T_c18 K）、MgB_2 金属间化合物（T_c39 K）、Bi-2223（T_c110 K）和 YBCO-123（T_c93 K）高温超导体的上临界场 H_{c_2}

高温超导电缆是高温超导强电应用的基础，基于 Bi-2223 超导体发展起来的第一代（10^{-4} T）高温超导带材以 10 μm厚、200 μm 宽的单根超导丝带和金属 Ag 或 Ag 合金加工而成的多芯复合超导带材（Multi Filamentary Composite, MFC），已经开始得到商业应用（如图 3.7-59 所示）。目前最好的第一代高温超导带材在 77 K 时的工程电流密度高于 13.5 kA/cm^2，这是相同截面积最好的 Cu 导线载流能力的 150 倍，临界参数、机械特性、批量化等综合指标等已经可以满足一般工程应用的需要。利用第一代线材和带材，2001 年，美国超导公司报道成功研制出了 3.73 MW（5 000 马力）的超导马达。

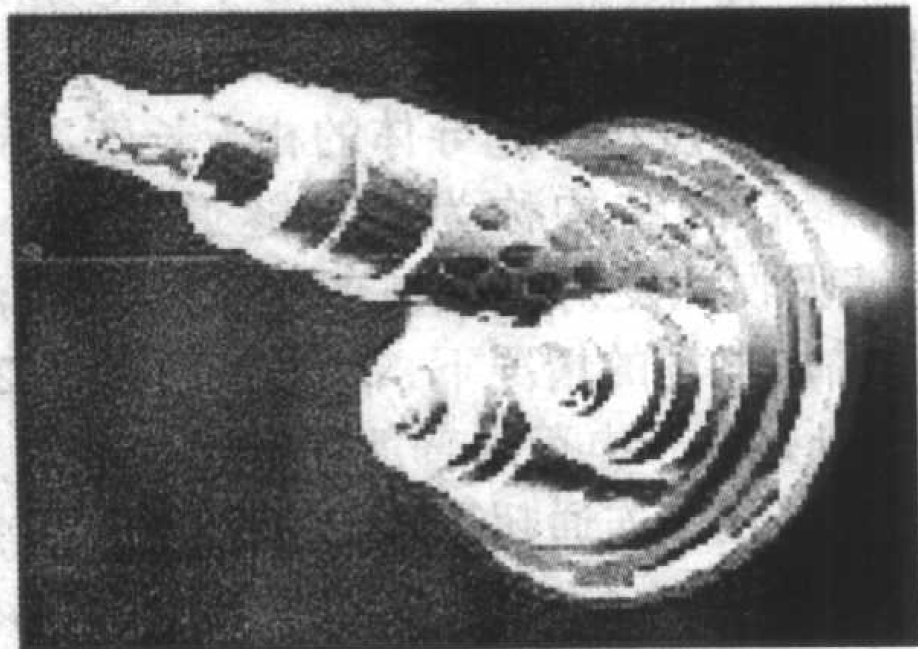


图 3.7-59 Bi 系第一代高温超导电缆

我国在第一代高温超导带材的研究开发方面已取得了很大的进展，取得了多项具有自主知识产权的加工工艺，临界电流已处于国际先进水平。国内较早开展这方面工作的有西北有色院、北京有色院、中国科学院电工所等单位，他们在1998年成功研制出我国第一根高温超导电缆，被评为当年度国内十大科技进展。北京云电英纳超导电缆公司研制成功了33 m的三相、35 kV/2 kA的高温超导电缆系统，已于2004年开始在云南昆明普吉变电站进行并网试验，综合性能处于国际同类产品的先进水平。如图3.7-60所示，在过去的十几年中，第一代高温超导带材呈现了积极的性能价格比发展趋势。

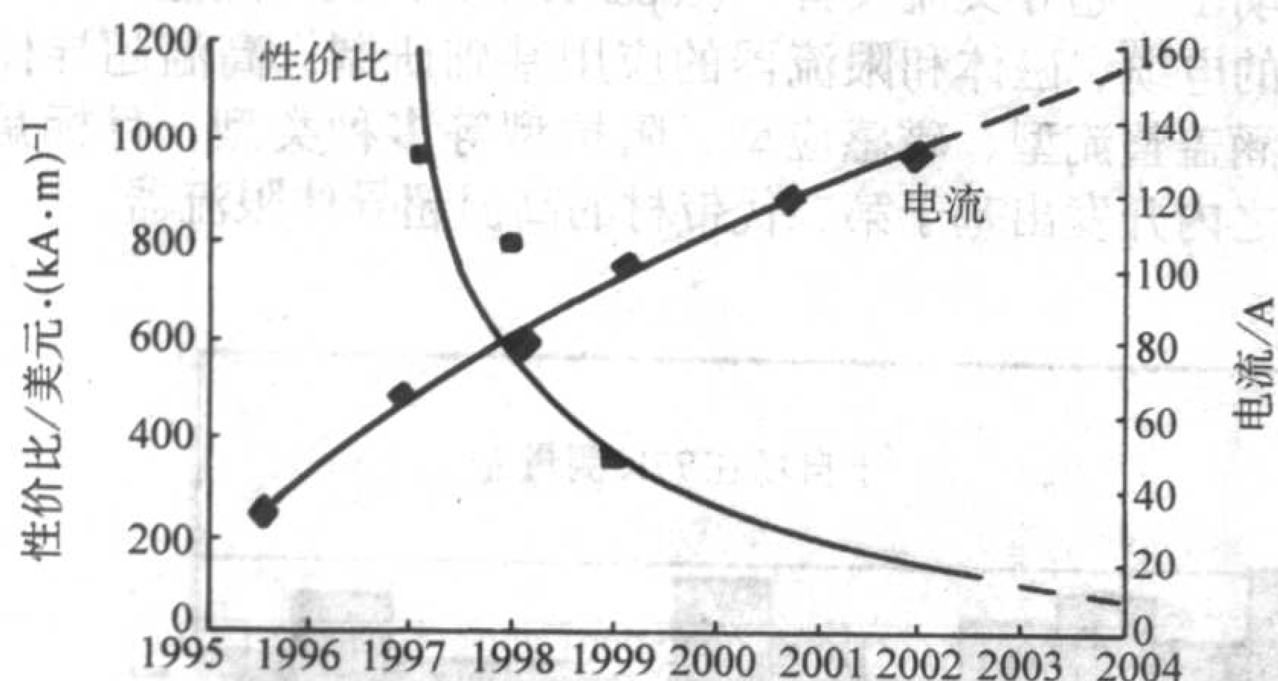


图3.7-60　第一代（10^{-4} T）高温超导带材的性能价格比的演化

Bi系带材在高温高场的临界特性下降很快（图3.7-58所示），在77 K，它的不可逆场H^*只有0.2 T，这严重制约了Bi系带材在液氮温区的应用。相对而言，YBCO-123超导体的各向异性很小，它的磁通钉扎能力是已知的高温超导体中最强的。YBCO-123因此具有最高的约化不可逆线和优异的高温高场特性，是迄今综合特性最好的一类高温超导材料，在77 K时的H^*依然可达7 T。为此，从高温超导体的更长远和广泛的应用出发，国际上开始了以RBCO-123（R = Y，Nd，Sm…）为代表的第二代超导线材（2×10^{-4} T）的研究。

最近几年来，以YBCO类涂层导体为代表的多层复合结构的第二代带材的研制已成为高温超导带材发展的重要方向，成为各国竞相研究开发的焦点和发展趋势。涂层超导带材的主要构成为金属衬底（例如Ni）、氧化物缓冲层和超导层形成的三明治结构，其目标是得到柔韧性好、成分均匀、高临界电流密度的百米量级长度的YBCO-123超导线材，并具有比第1代更低廉的价格。金属基底可以提供带材所应具有的力学和机械特性，也可有助于晶粒取向。氧化物缓冲层的主要功效是造成晶粒取向。防止超导体和基底的反应以及裂纹的出现。图3.7-61给出了基于RABiTS/MOD（辊轧辅助双轴织构基带/金属有机沉积）技术研制的YBCO基带的构造，特点是由多层叠加而成，不同与以Bi系为代表的第一代高温超导带材的银包鞘多丝套管研制工艺。图3.7-62是YBCO涂层带材研制的工艺流程图，基本由三个部分组成，即金属衬底的研制、金属衬底上沉积缓冲层和缓冲层上生长高温超导材料涂层材料。为了提高带材的宏观临界特性，实现在超导带材上均匀的载流特性是至关重要的，图3.7-63描绘了现在YBCO涂层带材已经达到的临界电流和基带长度的关系。

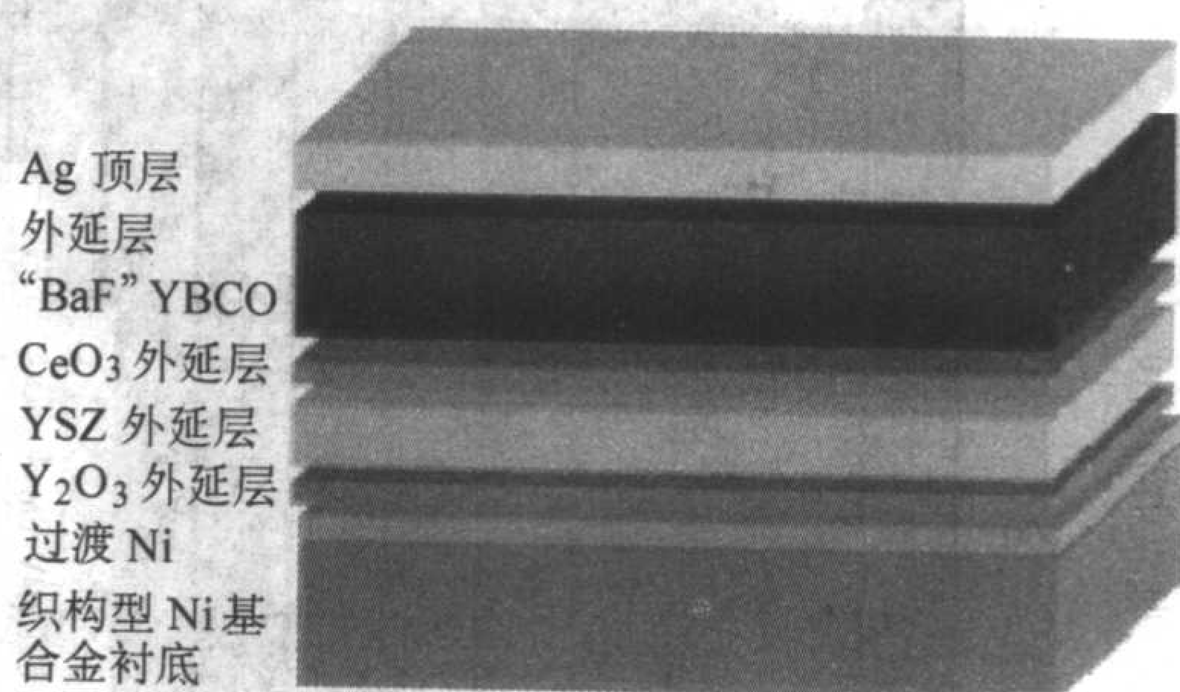


图3.7-61　基于RABiTS/MOD技术研制的YBCO基带的构造示意图

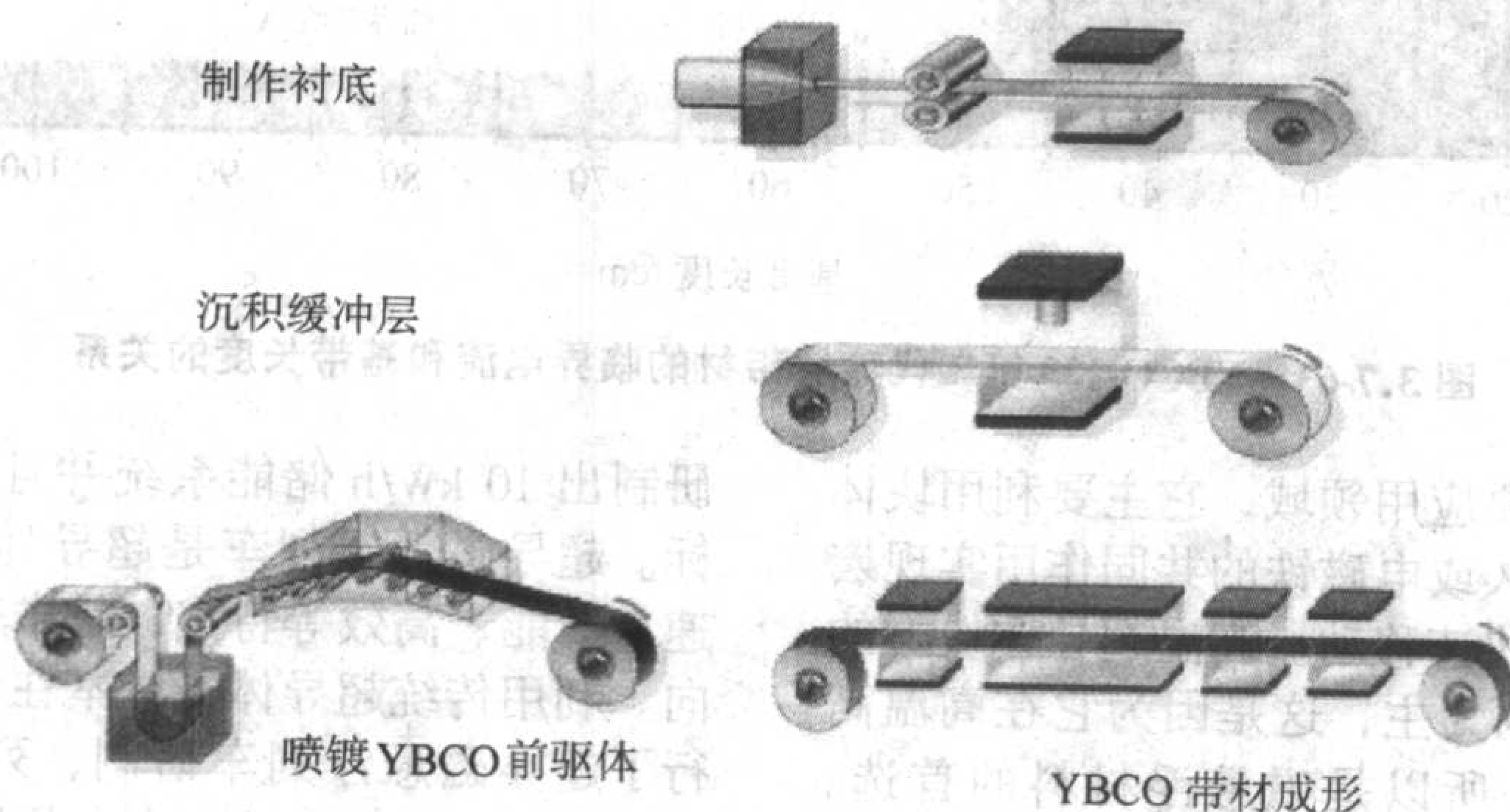


图3.7-62　利用RABiTS/MODD技术研制的YBCO涂层带材的工艺流程

由于高温超导体的低载流子浓度、高各向异性、短的相干长度、引起金属-绝缘体相变的渗流效应，特别是d波配对机制，Y系涂层超导体的临界特性对相邻晶界取向十分敏感，大角度晶界导致的弱连接大幅度地降低了块体材料的整体临界电流密度。如何通过选择构造匹配的金属衬底、氧化物缓冲层，提高超导涂层的晶粒取向度（晶界角 < 5°）使之达到类单晶的排列，成为研制高质量（在高温高场具有高的临界电流密度）第二代带材的关键。离子束辅助沉积（IBAD）法成为研制织构型高质量缓冲层的有效方法，利用该方法，日本的Fujikara公司已经成功地开发出以$Gd_2Zr_2O_7$为缓冲层长50 m、宽1 cm的YBCO-123带材，临界电流密度达到1 MA/cm^2（77 K）。实验结果表明，在20 K、26 T强场条件，上述带材的J_c依然可达1 MA/cm^2。日本超导技术中心（SRL-ISTEC）在$Gd_2Zr_2O_7$为缓冲层上生长了几乎为单晶的CeO_2层，这样可以有效地保障外延生长的YBCO涂层的晶界具有良好的取向，从而大幅度提高临界电流密度，所研制样品的J_c达到3.8 MA/cm^2（77 K）。目前研制的2×10^{-4} T带材在66 K、8 T时的J_c依然可达1 MA/cm^2，这相当于Nb_3Sn超导体在4.2 K时的值，因此Y系第二代带材可望在液氮温区（64～77 K）的强场有重要的应用。对高温超导涂层带材的研发在十多年前即已起步，近几年大大加快了研究步伐，在织构技术上取得了实质性的进展。研制高强度的织

构型的金属基底、发展研制优质厚膜的工艺以及建立在非真空环境的流程，是发展 2×10^{-4} T带材急需解决的关键技术，为此美国、日本等国均已启动了相应的研究计划。美国超导公司接受能源部、国防部和国家实验室的委托和资助，开始了大规模的二代带材的研发，计划在短时间内将业已成熟开发一类带材料制品的技术尽快移植到二代带材的研发上。美国根据“加速涂层导体发展计划（ACCI）”，在未来的几年内长度为千米量级的第二代带材将可以实现商业化，而日本新能源和工业技术发展组织（NEDO）资助的由 SRL/ISTEC 牵头的“超导应用的基础技术研发”项目计划在更短的时间实现高效生产高临界电流密度、2×10^{-4} T长带材的目标。

由于超导体从超导态向正常态的转换非常迅速，所以，用于保护电路或电网免受大电流破坏的超导限流器具有重要的应用价值。高温超导限流器能克服现有超导限流器的缺点，具有反应和恢复速度快、造价低等优点。它的应用将可以提高电网的稳定性，改善供电可靠性和安全性，并降低电网的改造费用，因而具有广阔的应用前景。高温超导体限流器的研制，现在还基本以 Bi 系材料为主，包括 Bi-2212 管或 Bi-2223/Ag 线圈。美国Lockheed Martin、IGC和美国超导公司等，已研制成三相桥路型、2.4 kV/100 A样机的实验，目前正在进行三相矩阵型、138 kV/1 kA样机的设计。中国科学院电工所联合国内相关单位，2002 年成功研制了我国第一台具有自主知识产权的新型高温超导限流器（400 V/25 A），2003 年成功研制了我国第一台高温超导变压器(400 V/16 V/26 kV·A)。日本启动了“超导交流设备”（super ACE）研究计划进行高温超导体的电缆、磁体和限流器的应用基础研制，高温超导体限流器涵盖整流型、磁感应型、阻抗型等多种类型，目标是在几年之内开发出基于第二代带材的高温超导体限流器。

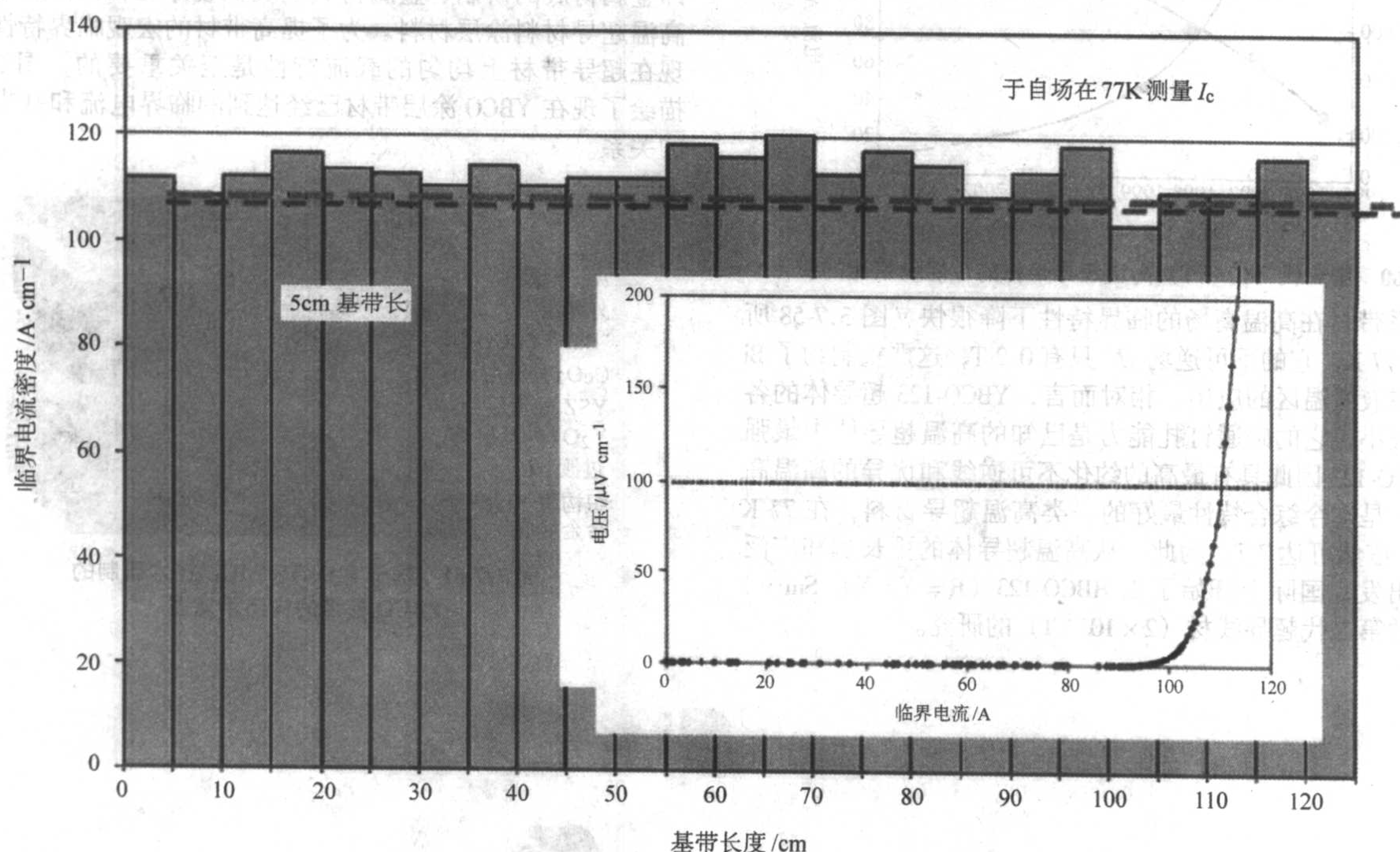


图 3.7-63 YBCO-123 第二代涂层带材的临界电流和基带长度的关系

磁悬浮是超导体的一个重要应用领域，它主要利用块体的巨大排磁通效应，通过和永久或电磁铁的共同作用实现宏观物体的空中悬浮和低阻力的快速移动。高温超导体块材的应用以 $YBa_2Cu_3O_7$ 类的 123 系列为主，这是因为它在高温高场具有最好的磁通钉扎能力，所以是磁悬浮材料的首选。1988 年，美国 AT&T Bell 实验室由于使用了熔融织构法，大大改善了高温超导体的颗粒连接特性，使得 $YBa_2Cu_3O_7$ 超导体在 77 K、零场的条件下超过了 10^4 A/cm² 这一应用的临界值。日本超导工学研究所相继发展了淬火熔融生长法，美国 Houston大学发展了液相处理法，中国西北有色金属研究院发展了粉末熔化处理法。这些工艺的改进，进一步地提高了 $YBa_2Cu_3O_7$ 超导体在液氮温区的磁通钉扎能力，其磁悬浮能力得到大幅度的提高。超导块材的应用需要解决材料的脆性、消除机械裂纹特别是孔隙等，因为这些缺陷在冷热循环中极易产生由于水汽凝结成冰导致样品破裂。这方面，日本的超导工学研究所Murakami等开展了持续的工作，取得了重要的进展。他们发展了真空处理工艺和在材料中加入环氧添加剂，有效地消除了孔隙和水分的影响，在 Nd 和 Sm-123 超导块材中已经实现了在 77 K 捕获大于 3 T 的强场。飞轮电力储能是超导块材的一个潜在应用，利用 Y-123 超导体，可以研制出 10 kW/h 储能系统并且可以做到 100 kW/h 的远景目标。超导磁悬浮列车是超导体的一个重要应用，它具有快速、节能、高效等特点，是未来新型交通工具的重要发展方向。利用传统超导体，日本在 20 世纪 90 年代末在山梨线进行了超导磁悬浮列车研制，列车速度已经达到 343 英里/h（1 英里 = 1.6093 km）（大大超过现今最快的高速轮轨列车）。值得一提的是，利用我国自主开发的高质量的 $YBa_2Cu_3O_7$ 块材，西南交通大学在国际上首次研制出高温超导磁悬浮列车的实验样车。这一成果，引起了超导界的广泛关注，成为我国在高温超导实用化方面的重要成果。

6.3 高温超导体的信息产业技术应用

和传统的低温超导体相比，高温超导体不仅 T_c 高，而且它在结构上高度各向异性。高温超导体的应用，不是对低温超导体的简单延伸，利用它特殊的性能或许还可以开发新的可能的应用。将高温超导和成熟的半导体工艺相结合，探索和建立基于超导的新一代集成电子器件，是今后高温超导体在大规模高速信息通讯领域的远景目标。超导量子干涉器件（SQUID）是最重要的超导体电子学应用，已经开发了许多相关的产品，广泛地应用于医学、探矿、科研等现代社会

的高科技领域。中国科学院物理所和北京大学开展了高温超导SQUID在心磁测量、无损检测和大地电磁测量等方面的应用研究，达到国际先进水平，部分性能优于国外产品。一些重要技术拥有自主知识产权，其工艺技术已适用于小规模的产品化，可望进行进一步的应用开发。高温超导材料在微波频段的表面电阻接近零，因此用这种材料制备的滤波器具有近于理想的滤波性能，是常规金属滤波器无法比拟的。超导体单量子磁通（SFQ）是另外一类基于Josephson结研制的超导体电子学器件，在SQUID环中有无磁通，对应于“1”和“0”。由SFQ形成的“孤子”（soliton）完成一次操作的时间是皮秒量级，而耗电量则只有约10 nW，因此它的信息速度和容量是非常可观的，而耗电量则非常小。它可达100 GHz运算速度，是半导体制品的100倍，而耗电量则只有其1/100，这种高速低耗的产品特性是常规制品所不具有的。因此，它有可能是解决未来信息时代所面临的速度和容量及抗干扰等瓶颈问题的关键的战略技术储备，此外SFQ的“孤子”特性也可以在其他如生物学上有更为广阔的应用。SFQ的一个重要应用之一是研制大通量路由器、高效的手机A-D转换器等，利用YBCO制作的SFQ原理性样机已经出现，它的工作频率在30 GHz以上。在未来的几年，利用YBCO研制的SFQ期间可能实现1 000个以上Josephson结的集成度，这样对高温超导SFQ逻辑电路产品的实际应用研发将会跨上一个新的台阶。

勿用讳言，高温超导体是一个非常复杂的材料体系，对高温超导体的应用开发和人们对材料本身特性的认识程度密切相关。随着研究的深入，预期在液氮温区的电力传输、电流引线、超导磁体、储能器件、磁性分离器、医学成像装置和生物医学工程、超导量子干涉器件、集成晶体管等的研发，将会有实质性的突破。超导专家预测，到2010年，高温超导体的产品在市场的份额，将会占到所有超导制品的⅓以上。液氮温区以上的高温超导体的确为人类带来了许多美好的遐想，如今这些憧憬正在科学家的不懈努力中逐渐接近实现，相信在不远的未来，高温超导体的应用将会有更加激动人心的进展。

编写：靳常青（中国科学院物理研究所）
刘清青（中国科学院物理研究所）
迟振华（中国科学院物理研究所）
秦晓梅（中国科学院物理研究所）

第 8 章 磁性陶瓷

铁氧体是具有（亚）铁磁性的氧化物陶瓷材料，是一种含氧化铁作为主要成分的混合金属氧化物。与金属磁性材料相比，铁氧体的饱和磁化强度虽然只有硅铁的 1/5 到 1/8，但铁氧体的电阻率至少要比金属磁性材料高 6 ~ 12 个数量级，由此引起的涡流损耗非常低，特别适合作为高频应用所选用的磁性材料。此外，铁氧体的晶体结构允许其化学组分可在较宽范围内变化，从而在较大的范围内调控材料的性能。

磁铁矿石是人类接触的最早的磁性材料，它的主要成分是四氧化三铁（Fe_3O_4），即天然铁氧体。但是直到 19 世纪末 20 世纪初，人们才开始详细研究铁氧体的各种物理性能。直至 20 世纪 30 年代，随着无线电、微波、脉冲技术的迅速发展，迫切需要能够应用于高频，并具有低损耗的磁性材料。这直接促使世界各国对尖晶石铁氧体展开了详细的研究。至 20 世纪 40 年代，具有优良性能的软磁铁氧体研制成功，铁氧体从此开始进入工业化大生产。1952 年，磁铅石型的永磁铁氧体研制成功。1956 年，荷兰飞利浦实验室又在此晶系中发展出平面型超高频铁氧体，同年发现了含稀土元素的石榴石型铁氧体（YIG）。随着新材料的不断出现，铁氧体的应用范围也不断扩大，从高频领域推进到微波领域、光领域，从静态的永磁性扩展到脉冲的矩磁性。

随着世界电子市场的飞速发展，铁氧体工业已经成为一个相当大的产业。由铁氧体材料制成的磁芯应用到各种磁性元器件中，如：偏转线圈、回扫变压器、普通变压器、旋转变压器、抗电磁干扰变压器、电感器以及扼流圈等。这些元器件被广泛应用在电脑、手机、通信、办公自动化、远程监控、视听设备、家用电器、电磁兼容、绿色照明以及电子信息技术中。

1 材料的基本磁学性质

1.1 原子磁矩

物质的磁性主要来源于电子的轨道运动和自旋运动所产生的磁矩，每种电子运动都有一个磁矩和它联系在一起，与电子轨道运动和自旋有关的磁矩是矢量，分别平行于自旋轴和垂直于轨道平面。原子的净磁矩是原子所有电子磁矩的矢量和，原子磁矩的度量单位是玻尔磁子 μ_B，等于 1.159×10^{-36} J·m/A。玻尔磁子是磁矩的最小单位，电子的轨道磁矩和自旋磁矩都等于玻尔磁子的整数倍。

在大多数包括第一族过渡金属元素的磁性材料里，电子的总轨道磁矩要比自旋磁矩小很多，这是因为在晶体中，电子的轨道磁矩受晶格场的作用，其方向不断改变，不能形成一个联合磁矩，对外没有磁矩作用，这就是所谓的轨道磁矩的猝灭。因此许多固体物质的磁性主要是由电子的自旋磁矩引起的。表 3.8-1 比较了几种二价和三价金属离子的净磁矩计算值和实验测试数据。

1.2 铁磁性、反铁磁性与亚铁磁性

晶体中的磁性离子之间存在着影响其磁矩相对方向的相互作用，在晶体中磁矩既可能是有序排列，也可能无序混乱排列。晶体中磁矩有序排列的现象分为铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性三类。

铁、镍和钴等过渡金属在室温下是铁磁性的，它们具有未填满亚价电子壳层，内层壳层（d 壳层）电子的磁矩未被补偿掉，从而使每个原子相当于一个小磁体。此外，在每个晶体内部，原子之间十分接近，各个原子的磁矩又足够强，这就导致了很强的正的量子力学的交换作用和磁矩的长程有序，使之表现出铁磁性。

表 3.8-1 几种二价和三价金属离子的净磁矩计算值和实验测试数据

离子	相型	计算值	实验测试数据
Ti^{3+}，V^{4+}	$3d^1$	1.73	1.8
V^{3+}	$3d^2$	2.83	2.8
Cr^{3+}，V^{2+}	$3d^3$	3.87	3.8
Mn^{3+}，Cr^{2+}	$3d^4$	4.9	4.9
Fe^{3+}，Mn^{2+}	$3d^5$	5.92	5.9
Fe^{2+}	$3d^6$	4.9	5.4
Co^{2+}	$3d^7$	3.8	4.8
Ni^{2+}	$3d^8$	2.83	2.8

如果相邻的磁矩反平行排列，而且磁矩大小相等，那么相邻的原子磁矩彼此抵消，所得净磁化强度为零，这种材料显现出反铁磁性，这是由于两种亚晶格同时存在的结果。亚晶格是晶体中具有同一行为、所有磁矩相互平行并指向同一方向的磁格点的集合。反铁磁性材料的典型例子是金属铬（Cr）和 α 锰（Mn）。

当相邻亚晶格的自发磁化强度方向相反，而强度不相等时，相邻磁矩不能相互抵消，所得的净磁化强度也不为零，宏观表现出自发磁化，这种材料呈现出亚铁磁性。铁氧体是亚铁磁性材料的代表。亚铁磁性材料的自发磁化强度比铁磁性材料弱，然而已足以具有技术价值。三种类型的磁性可参阅图 3.8-1 示意。

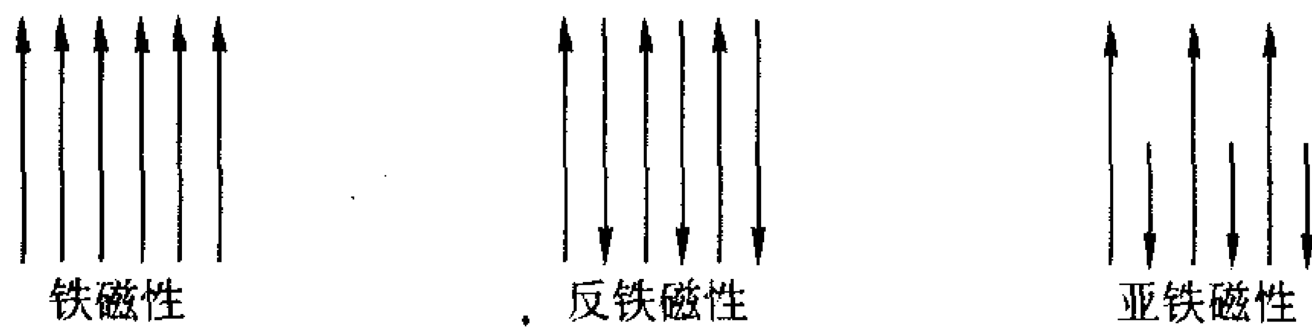


图 3.8-1 铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性示意图

1.3 交换作用

晶体里原子或离子磁矩有序排列，产生磁有序结构的原因是电子之间的交换作用。分属相邻原子的两个电子之间形成自旋耦合，产生交换作用。根据交换作用，如果原子的自旋都是平行的，系统的能量较低，每一个铁原子具有磁矩 $2\mu_B$，由于泡利原理的间接效果，邻近的自旋是相互平行的耦合。

而铁氧体是多种金属离子和氧离子所组成的化合物，在铁氧体的晶格结构中，最近邻的 A 位和 B 位上的金属离子被离子半径较大的非磁性氧离子隔开，金属离子间的距离太大，电子不可能进行直接的交换作用，只能通过中间的非磁性氧离子间接进行。因此在铁氧体的交换作用中必须有氧离子的价电子参与，这种通过氧离子而发生的交换作用叫做超交换作用，反铁磁性和亚铁磁性都是由超交换作用而形成的。

以尖晶石结构铁氧体 AB_2O_4 为例，金属离子分别位于 A

位和B位，金属离子之间存在三种交换作用，即A-B、B-B、A-A三种类型。由于AB位上的金属离子和氧离子不总在一条直线上，其离子组态可以划分成五类（如图3.8-2），当金属离子与氧离子近似地成直线排列时，超交换作用最大，90°时最小；离子间距越小，超交换作用越大，反之距离越大，超交换作用越小。因此，由图3.8-2可知A-B位的超交换作用最大，而B-B、A-A型的超交换作用较次要。

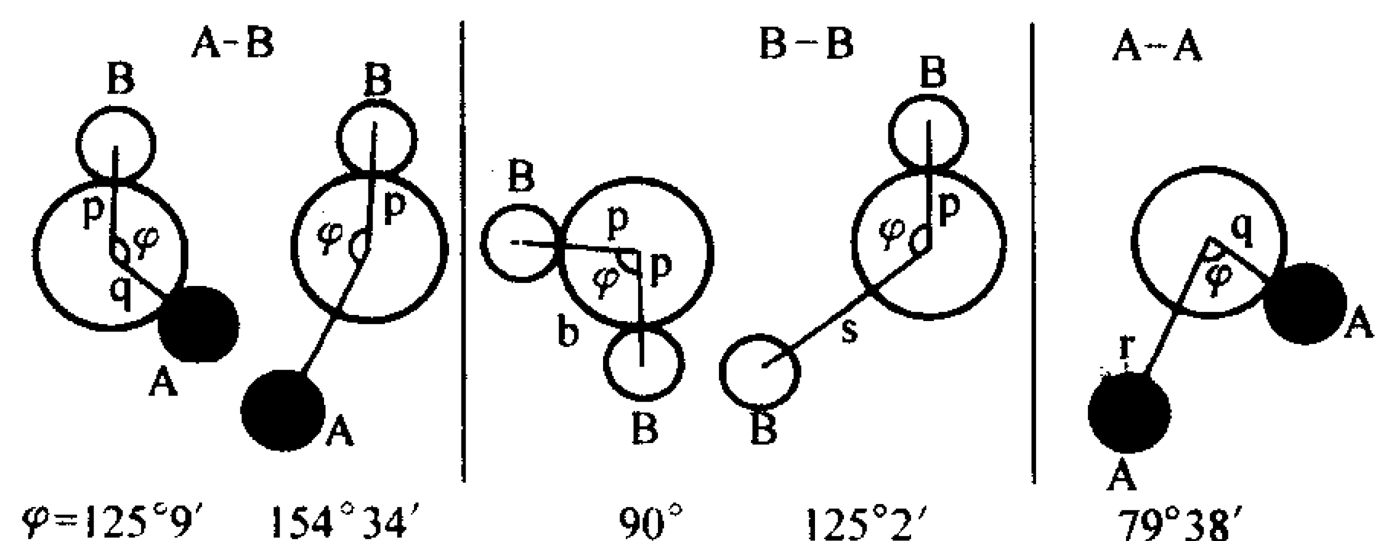


图3.8-2 尖晶石铁氧体超交换作用的离子组态示意图

1.4 饱和磁化强度和居里温度

铁氧体是亚铁磁性材料，磁性来源于相邻亚晶格中未抵消的原子磁矩，通常用饱和磁化强度来表示一种磁性材料的单位体积的净磁矩，可表示为：

$$M_s = \frac{N n_B \mu_B d}{M} \times 10^3 \quad (3.8\text{-}1)$$

式中，n_B 是每个原子或离子的玻尔磁子数；μ_B 是一个玻尔磁子；N 是阿伏伽德罗常量（6.025×10^{23} 每摩尔分子）；M 是分子量；d 是密度。M_s 的单位是A/m。在具有多个亚晶格的材料中，净饱和磁化强度等于每套亚晶格净磁矩的矢量和。

铁氧体的饱和磁化强度 M_s 在0 K时最大，随着温度升高而降低。这是由于随着温度升高，逐渐增强的热扰动减弱了磁矩稳固的定向性从而使净磁矩逐渐减小。高于某一温度时，热扰动能达到足以破坏超交换作用，使离子磁矩处于混乱状态，亚铁磁性材料的自发磁化完全消失，此时材料表现出顺磁性，这一温度称为居里（Curie）温度。从亚铁磁态向顺磁态的转变可以是不很急剧的，但也可发生在5～10℃这样一个很窄的范围内。居里温度的高低取决于超交换力的强弱，超交换力越强，材料的居里温度越高，例如，将非磁性的 Zn^{2+} 加入铁氧体中，由于A位的磁性离子减少，A-B位的超交换作用下降，居里温度的下降与Zn含量增加近似成线性关系。

1.5 磁畴与畴结构

铁磁性和亚铁磁性材料在很弱的外磁场作用下，就能磁化到趋于饱和，显示出很强的磁性。这是因为铁磁性和亚铁磁性材料内存在微小的自发磁化的区域，称之为磁畴。磁畴内所有的总磁矩沿某特定方向排列，这些磁矩的方向从一个畴到下一个畴发生的变化使整体的净磁化强度为零。但是，施加相对弱的磁场常常会使磁矩沿着磁场方向排列起来，从而获得大的磁化强度。相邻磁畴被称之为畴壁的过渡区隔开，畴壁类似于多晶材料的晶界，是高能量区，由畴壁隔开的两个相邻磁畴有不同的磁化方向，畴壁成为方向调节区，从而使畴壁内的磁化强度逐渐改变，磁畴与畴壁仅存在于居里温度以下。

材料内部存在各种能量，这些能量的物理作用主要包括：自旋电子间的交换或超交换作用；晶格结构的各向异性对电子运动的约束作用；晶格畸变对电子运动的作用以及磁场直接对磁性材料原子磁矩的作用。磁畴和畴壁产生就是要使各种相互作用能量的总和达到最低的状态，使物质结构最稳定。

前面已经讨论，铁磁晶体中交换作用决定了原子磁矩取向要相互平行。同时，原子处于晶格场之中，要受晶格场的制约。在晶体结构中，原子按一定规律排列，但各个方向并不完全相同，对铁磁晶体来说，这种结构上的各向异性会导致晶体沿各个方向磁化难易程度不同，这称之为磁晶各向异性。为使体系能量最低，原子自旋平行排列要与晶体的最易磁化轴一致。磁性材料在外磁场作用下被磁化，如果磁路不封闭，它的两端就会产生自由磁极，使磁性材料内部产生与外磁场 H 和磁化强度 M 相反的磁场，这种磁场有退磁作用，所以称之为退磁场。在磁性材料内，相互平行的原子磁矩退磁场能较大，为了降低各种因素造成的退磁能量，各磁畴之间的有些原子磁矩取向必须反平行排列。铁磁性材料在退磁状态下的总能量是由交换能和退磁能组合而成，铁磁材料沿最易磁化方向轴之一产生自发磁化，同时又分为许多扁平的、彼此反平行取向的自发磁化区域。

1.6 磁化过程

铁磁性材料在未加过外磁场前处于初始态，施加外磁场会使畴和畴壁在它们的平衡位置处受到扰动，磁矩沿外场方向调整排列，随着外磁场加强，磁矩的定向排列程度增大。磁化过程中，包含畴壁移动和磁畴转动两种物理过程，这一过程一直持续到所有的磁矩沿外场方向排列为止，材料表现出饱和磁化强度特性。描述磁感应强度（B）和外场（H）之间的关系直到样品达到饱和点（B_s）的曲线称为起始磁化曲线，起始磁化曲线确定了材料的几种重要特征，例如起始磁导率 μ_i 和饱和磁通量密度（B_s）。定义起始磁导率的方程是

$$\mu_i = \lim_{H\to 0}\frac{B}{H} \quad (3.8\text{-}2)$$

式中，B 是磁感应强度；H 是外加磁场。如果样品循环退磁和磁化，测得的曲线是该物质的磁滞回线或 B-H 回线。这是由于材料内部存在各种杂质和不规则应力会产生阻尼，使畴壁位移和旋转过程有部分不可逆。图3.8-3所示铁氧体的典型的磁滞回线，B-H 回线的形状、回线的面积、矫顽力（H_c）、剩磁（B_r）和有效磁通量密度最大值（B_{max}）都是技术上非常重要的参数。磁滞回线的形状不同，体现了材料不同的磁性特征，依此可以分为软磁回线、硬磁回线、恒磁回线、矩磁回线四种。磁滞回线的形状取决于材料的固有性质，如磁晶各向异性、磁致伸缩、静磁能和畴壁能；也取决于材料的非固有参数，如气孔、第二相和晶界性质。磁滞回线的内部面积表示磁滞损耗，剩磁是指外加磁场减弱到零时的剩余磁化强度，矫顽力是相应于外加一个反方向磁场使磁化为零的场强。

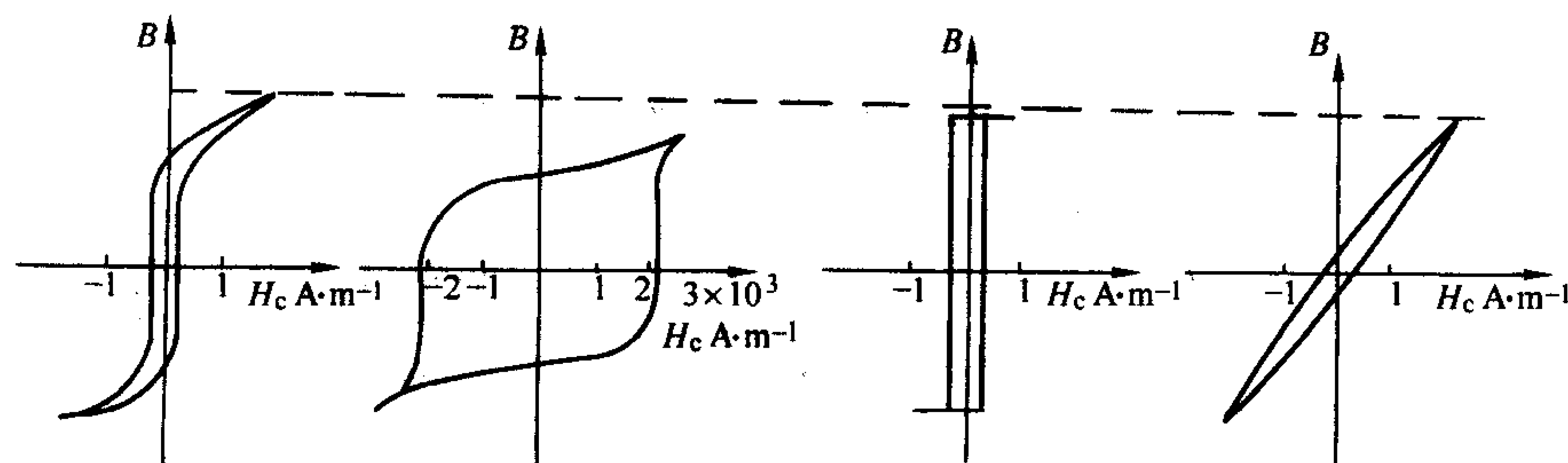


图3.8-3 铁氧体的典型磁滞回线

1.7 磁晶各向异性和磁致伸缩

晶体中的磁化矢量并不是各向同性的，晶体的总能量取决于磁化强度的取向，其中能量最低时，磁化矢量所处的方向称为易磁化方向，在大多数尖晶石铁氧体中，体对角线[111]是易磁化方向，钴铁氧体的易磁化方向是[100]，而在六角铁氧体中易磁化方向为[0001]。通常把这种现象成为磁晶各向异性，使磁化矢量偏离易磁化方向所需要的能量称为磁晶各向异性能，通常用各向异性常数 K 来度量这一能量。立方晶系晶体的各向异性能量可表示为：

$$E_k = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \cdots \tag{3.8-3}$$

式中，对于一种特定的材料，K_1 和 K_2 分别是沿[110]和[111]方向的一阶和二阶磁晶各向异性常数，其单位为 J/m^3。α 是离子磁矩相对于三个晶体方向的方向余弦。在实际使用温度范围内，一般 K_2 比 K_1 小得多，可以忽略不计。K_1 的符号决定于易磁化方向，易磁化方向为[100]时，K_1 为正，[111]方向则 K_1 为负。

在M型六角铁氧体中，易磁化方向沿 c 轴，其磁晶各向异性能量可表示为：

$$E_k = K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta \tag{3.8-4}$$

式中，θ 为磁化矢量与磁轴夹角；K_1 为正；K_2 为负。而Z型六角晶系铁氧体中，易磁化方向垂直于 c 轴，因此这类铁氧体又称为平面六角铁氧体。

磁晶各向异性仅由晶体结构和化学组成决定，与显微结构无关，但磁晶各向异性常数随着温度变化显著，一般随着温度的提高而显著降低，直至 T_c 时降为零。图3.8-4为 $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 铁氧体的磁晶各向异性常数随温度的变化关系。

磁晶各向异性通常又可以用各向异性场 H_k 来描述，各种易磁化方向的各向异性场可表示如下。对于[001]易磁化方向，其各向异性场为：

$$H_k = 2K_1/\mu_0 M_s \tag{3.8-5}$$

对于[111]易磁化方向：

$$H_k = -4(3K_1 + K_2)/9\mu_0 M_s \tag{3.8-6}$$

对于单轴材料：

$$H_k = 2K_1/\mu_0 M_s \tag{3.8-7}$$

一些铁氧体的各向异性常数和各向异性场见表3.8-2。

表3.8-2 一些铁氧体的各向异性常数 K_1 和各向异性场 H_k

铁氧体	$K_1/kJ\cdot m^{-3}$	$H_k/kA\cdot m^{-1}$
Fe_3O_4	-11	24.3
$NiFe_2O_4$	-6.2	24.4
$CoFe_2O_4$	200	500
$MnFe_2O_4$	-3	8
Ba-M	330	1 350
Fe_2-W	300	1 510
Co_2-Y	-260①	2 230
Zn_2-Y	-100①	720

① $K_1 + K_2$。

几乎所有的磁性材料在磁化过程中都会经历体积的变化，除了各向同性的变化之外，晶体还会沿外磁场的方向产生长度变化，这种变化可以是正的，也可以是负的，这种在磁化过程中所产生的尺寸变化称为磁致伸缩。磁致伸缩的大小通常用磁致伸缩系数来描述，磁致伸缩系数定义为饱和磁场所产生的应变，即：$\lambda_s = \Delta L/L_0$。正磁致伸缩系数意味着沿磁场方向长度增大。除二价铁的铁氧体外，所有的铁氧体表现出负磁致伸缩，即沿磁化方向，长度减小，二阶铁的铁氧体具有正磁致伸缩系数。磁致伸缩也是各向异性的，对于晶粒随机取向的多晶尖晶石铁氧体，平均磁致伸缩系数可表示为

$$\lambda_s = \frac{2}{5}\lambda(100) + \frac{3}{5}\lambda(111) \tag{3.8-8}$$

式中，λ(100)和 λ(111)分别是沿(100)和(111)方向的磁致伸缩系数。

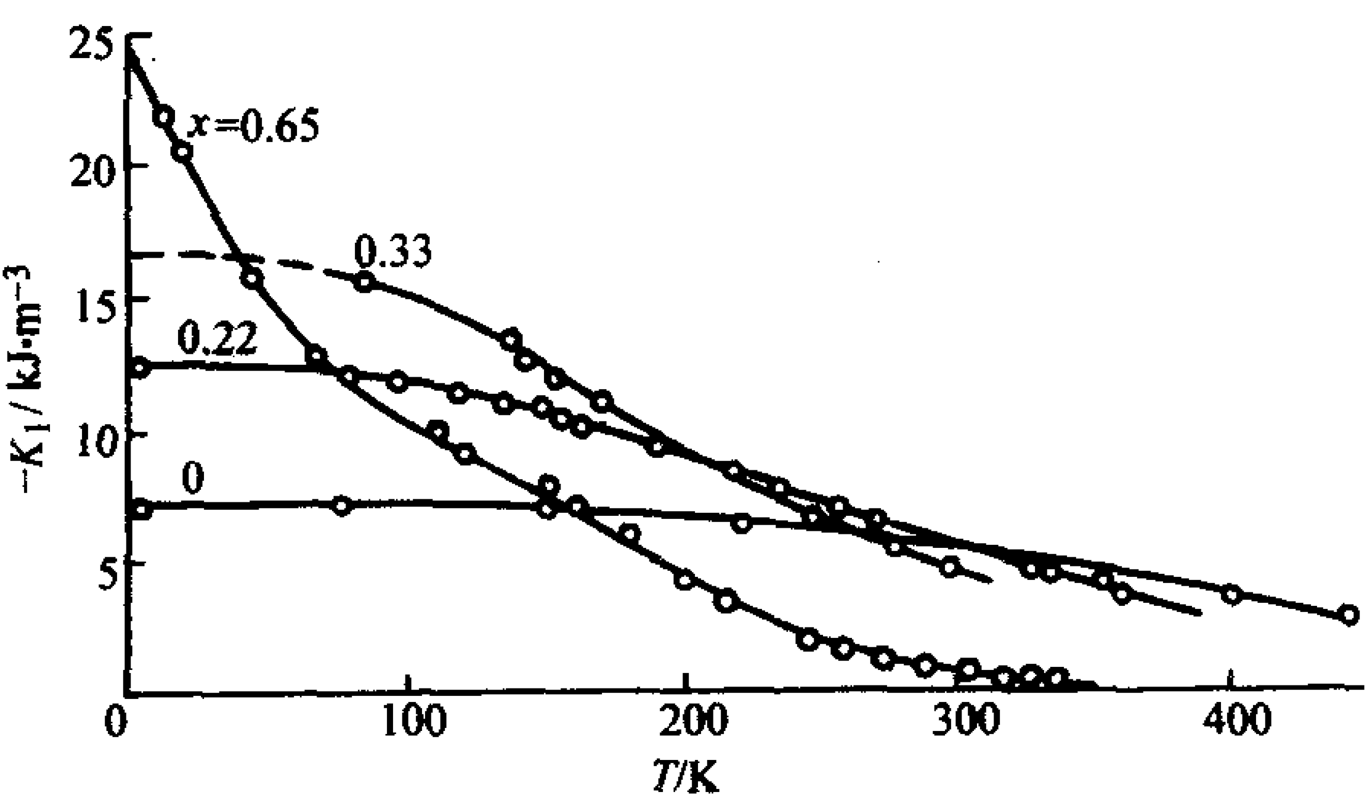


图3.8-4 $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 铁氧体的磁晶各向异性常数随温度的变化

表3.8-3为一些多晶铁氧体的磁致伸缩系数。

表3.8-3 一些多晶铁氧体的磁致伸缩系数

铁氧体	$\lambda_s/10^{-6}$
Fe_3O_4	+40
$MnFe_2O_4$	-5
$CoFe_2O_4$	-110
$NiFe_2O_4$	-26
$(Ni_{0.56}Fe_{0.44})Fe_2O_4$	0
$(Ni_{0.5}Fe_{0.5})Fe_2O_4$	-11

2 铁氧体的晶体结构

铁氧体种类众多，性能各异，其中有些已不含铁，而是以铁族或其他过渡金属氧化物为重要组元的磁性物质。铁氧体按晶格类型可以分为七大类，如表3.8-4，其中最主要的三种类型是尖晶石型、平面六角结构、石榴石型，晶体结构与材料的磁性能有着密切的关系。本节将介绍三类主要铁氧体的晶体结构、晶体化学以及金属阳离子在晶位上的分布。

表3.8-4 铁氧体的晶体结构类型

结构	晶系	实例	主要用途
尖晶石型	立方	$NiFe_2O_4$	软磁、旋磁、矩磁等材料
石榴石型	立方	$Y_3Fe_5O_{12}$	磁泡、旋磁和磁光材料
磁铅石型	六角	$BaFe_{12}O_{19}$	旋磁、超高频软磁、永磁材料
钙钛矿型	立方	$LaFeO_3$	磁泡材料
钛铁矿型	三角	$MnNiO_3$	—
氯化钠型	立方	EuO	磁光材料和强磁半导体
金红石型	四角	CrO_2	磁记录介质

2.1 尖晶石结构铁氧体

(1) 晶体结构

尖晶石铁氧体具有和天然矿物尖晶石 $MgAl_2O_4$ 相同的晶体结构，属于立方晶系，其化学分子式可以写为 $MeFe_2O_4$。其中 Me 代表二价金属离子，如 Mn^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Mg^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+} 等。尖晶石的晶格是一个较复杂的面心立方结构，每一晶胞容纳 24 个阳离子和 32 个氧离子，相当于 8 个 $MeFe_2O_4$ 的分子式。尖晶石晶体结构的单位晶胞可以分成 8 个边长为 $a/2$ 的小立方体，离子分布在共边的小立方体中是相同的，在共面的小立方体中是不同的。

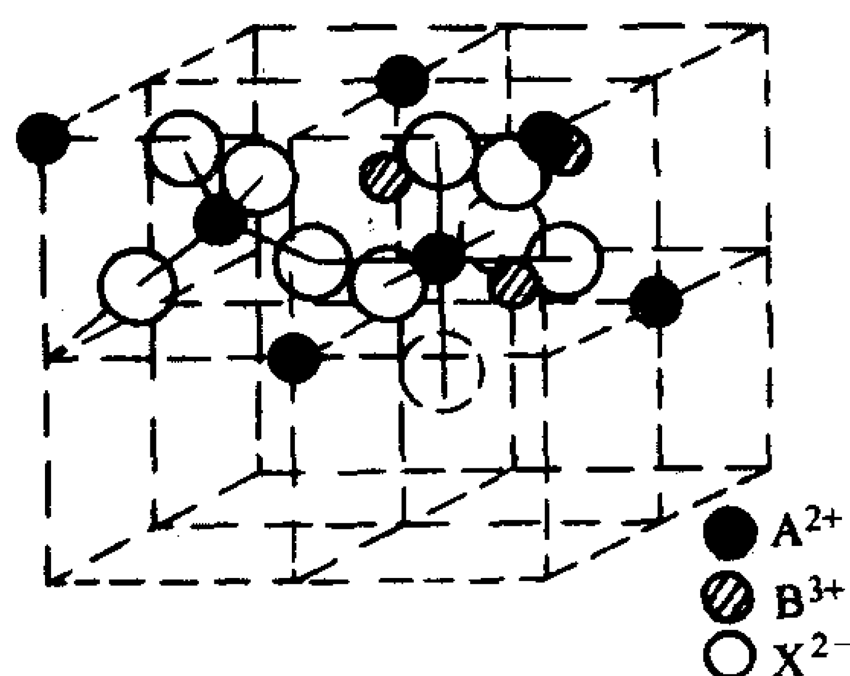


图 3.8-5 尖晶石铁氧体的晶体结构

图 3.8-5 中画出了其中两个相邻的小立方体中的离子分布，可以看出氧离子立方密堆排列，金属阳离子半径较小，则镶嵌于密堆的氧离子间隙中。金属阳离子可以分布在两种不同的间隙位置上，一类为四面体间隙（A 位置），它被四个氧离子包围，四个氧离子的中心连线构成四面体，另一类为八面体间隙（B 位置），它被六个氧离子包围，六个氧离子的中心连线构成八面体。在尖晶石铁氧体的单位晶胞中，共有 A 位置 64 个，B 位置 32 个，但金属阳离子只占据其中部分特定位置，其余大部分的间隙位置是空的。只有 8 个 A 位置和 16 个 B 位置被金属离子占据，总共仅占总间隙数的 1/4。这是由离子间的化学价平衡等因素决定的，这种结构为金属离子的扩散及掺杂改性提供了有利的条件。

具体表示各种离子在单个晶胞中的位置如下。

A 位置：000，$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$，$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$，$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$，$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$，$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$

B 位置：$\frac{1}{8}\frac{5}{8}\frac{1}{8}$，$\frac{5}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$，$\frac{3}{8}\frac{7}{8}\frac{1}{8}$，$\frac{7}{8}\frac{3}{8}\frac{1}{8}$，$\frac{3}{8}\frac{5}{8}\frac{3}{8}$，$\frac{5}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}$，$\frac{1}{8}\frac{7}{8}\frac{3}{8}$，$\frac{7}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8}$，$\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{5}{5}$，$\frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{5}{8}$，$\frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}$，$\frac{7}{8}\frac{7}{8}\frac{5}{8}$，$\frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{7}{8}$，$\frac{3}{8}\frac{1}{8}\frac{7}{8}$，$\frac{5}{8}\frac{7}{8}\frac{7}{8}$，$\frac{7}{8}\frac{5}{8}\frac{7}{8}$

O 位置：$\frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{1}{8}$，$\frac{3}{8}\frac{5}{8}\frac{1}{8}$，$\frac{5}{8}\frac{7}{8}\frac{1}{8}$，$\frac{3}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$，$\frac{5}{8}\frac{3}{8}\frac{1}{8}$，$\frac{7}{8}\frac{5}{8}\frac{1}{8}$，$\frac{1}{8}\frac{7}{8}\frac{1}{8}$，$\frac{7}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$，$\frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{5}{8}$，$\frac{3}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}$，$\frac{5}{8}\frac{7}{8}\frac{5}{8}$，$\frac{3}{8}\frac{1}{8}\frac{5}{8}$，$\frac{5}{8}\frac{3}{8}\frac{5}{8}$，$\frac{7}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}$，$\frac{1}{8}\frac{7}{8}\frac{5}{8}$，$\frac{7}{8}\frac{1}{8}\frac{5}{8}$，$\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8}$，$\frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}$，$\frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{3}{8}$，$\frac{7}{8}\frac{7}{8}\frac{3}{8}$，$\frac{1}{8}\frac{5}{8}\frac{3}{8}$，$\frac{3}{8}\frac{7}{8}\frac{3}{8}$，$\frac{7}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}$，$\frac{5}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8}$，$\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{7}{8}$，$\frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{7}{8}$，$\frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{7}{8}$，$\frac{7}{8}\frac{7}{8}\frac{7}{8}$，$\frac{1}{8}\frac{5}{8}\frac{7}{8}$，$\frac{3}{8}\frac{7}{8}\frac{7}{8}$，$\frac{7}{8}\frac{3}{8}\frac{7}{8}$，$\frac{5}{8}\frac{1}{8}\frac{7}{8}$

以上讨论都是假设氧离子是密堆的刚性球，金属离子占据其间空隙。在这种理想结构中，A 位置仅能允许 $r_A<0.03$ nm的金属离子占据，B 位置仅能允许 $r_B<0.055$ nm 的金属离子占据。但实际上，金属离子半径要比 A、B 位的间隙略大，金属离子进入间隙后，会引起晶体尺寸略微膨胀，为描述实际晶体中氧离子真实位置，引入氧参数 u。氧参数 u 定义为氧离子与子晶格一个面之间的距离，并以点阵常数 a 为单位，在理想的尖晶石结构的氧参数 $u=0.375$。在实际尖晶石结构中，氧参数 u 会比 0.375 略大一些。

当氧参数增加时，A 位置扩大，B 位置减小，二者趋向近似。A 位置的扩大即 A 位置邻近的四个氧离子均匀向外移动，A 位置保持立方对称，仍为正四面体中心。但 B 位置的缩小并非邻近的六个氧离子向心移动，当 $u\neq0.375$ 时，B 位置失去了立方对称，这对于材料的磁场热处理及感生单轴各项异性会产生重要影响。

某些尖晶石铁氧体由于晶格占位产生畸变，在较低的温度下会出现四角对称，例如，$CuFe_2O_4$ 在室温下为四方对称 $c/a=1.06$，升温至 760℃左右，晶体结构转为立方对称，晶体内原子的相对位置有着较细微的改变。若在这一转变过程中从高温骤冷至室温，晶体可以保持立方对称结构。

(2) 晶体化学

在实用的各种尖晶石铁氧体中，一般都含有三种或三种以上的金属阳离子，称为复合铁氧体。例如 Ni-Zn 系统除 Fe 以外，有两种二价阳离子，Li-Zn 系统除 Fe 以外，有一价的 Li 和二价的 Zn，Ni-Zn-Cu 系统有四种金属元素。为保持电中性，每个分子式中，金属阳离子总共价数是 +8。按照晶体结构和化学价的平衡，尖晶石型化合物的一般化学式可写成：

$$X_xY_yZ_z\cdots O_4 \tag{3.8-9}$$

此复合铁氧体需要满足以下两个条件：

$$x+y+z+\cdots=3 \tag{3.8-10}$$

$$xq_x+yq_y+zq_z+\cdots=8 \tag{3.8-11}$$

其中，q_x、q_y、q_z…代表金属元素的离子价，同元素不同价的离子在式（3.8-11）中必须分开计算，这是合成尖晶石型复合铁氧体必须遵循的条件。复合铁氧体可以看作几种简单铁氧体的固溶体。

金属离子能否进入晶格形成单相的尖晶石型化合物，在很大程度上决定于其体积是否在尖晶石结构所允许的范围内。在表 3.8-5 中列出了已知的出现的各类尖晶石型化合物中的金属元素的离子半径（依照Golds chmidt的数值），其中有些金属离子不出现在实际应用的铁氧体中。

表 3.8-5 已知的出现的各类尖晶石型化合物中的金属元素的离子半径（依照 Golds-chmidt 的数值）10^{-1} nm

电价	1		2		3		4		6	
	Li	0.78	Mg	0.78	Al	0.57	Ti	0.69	Mo	0.62
	Na	0.98	Zn	0.82	Sc	0.83	Ge	0.44	W	0.63
	Ag	1.13	Cd	1.03	Ga	0.62	Sn	0.74		
			Ca	1.06	In	0.92	V	0.61		

续表 3.8-5

电价	1	2		3		4		6
		Mn	0.91	Rh	0.68	Mn	0.52	
		Fe	0.83	Cr	0.64			
		Co	0.82	Mn	0.70			
		Ni	0.78	Fe	0.67			
		Cu	0.85	Co	0.47			

由于Ba、Sr以及3价的稀土元素的离子半径较大，不会出现在尖晶石型化合物中。有的元素只能以有限制的含量参加到尖晶石型铁氧体中，如Ca-Zn铁氧体含Ca不能超过$Ca_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$的Ca含量，用Na代换$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$中的Li不能超过40%。某些金属离子不能形成单相尖晶石铁氧体，但是可以存在于复合铁氧体中。例如Ca在一定限度之下出现在复合铁氧体内，但$CaFe_2O_4$属于三角晶系，不是尖晶石型结构；又如Na可以部分地代换Li而出现在复合铁氧体中，而成分为$Na_{0.5}Fe_{2.5}O_4$的晶体一直还未被制备出来。有些过渡金属元素存在多种化合价，例如，Fe有2价和3价，Mn可能出现2价、3价和4价。有的复合铁氧体中同时存在多种易变价离子，这种情况就只能通过化学分析得到其分子式，而很难具体确定其中各种价态金属离子的比例。

尖晶石晶胞中有大量间隙位置是空的，对成分要求不太严格，结构中可以允许一些离子空位的存在。某些情况下，在满足电价平衡的条件下，化学式中金属离子的总数可以不等于3，式（3.8-10）就不成立。如果结构中只有阳离子空位而没有阴离子空位，则 $x+y+z+\cdots<3$；反之在高温处理后发生脱氧的样品就会有 $x+y+z+\cdots>3$，这两种类型的化合物称为非正分（non-stoichiometric）化合物。与之对应，满足式（3.8-11）的化合物称为正分（stoichiometric）化合物。这里所指的离子空位的数量是远远超过热力学平衡的规律所允许的，例如用火焰熔融法制备的Ni铁氧体单晶通过化学分析得到分子式$Ni_{0.7}Fe_{2.2}O_4$，它的非正分度达到5%。但是，无论正分还是非正分的情形，式（3.8-12）总是被满足的，因为它表达了晶体里离子的电荷平衡。

（3）金属离子分布

在XY_2O_4的尖晶石结构中，金属阳离子可能占据A或B位置。铁氧体中的亚铁磁性就是由于A、B位上磁性离子磁矩反向平行排列但不相互抵消所引起的。因此，金属离子的分布规律与磁性能的关系密切。

① 金属离子分布的经验规律　由于影响金属离子占位的因素太多，且相互关联，因此目前还不可能从基本理论出发，定量地计算铁氧体晶体中金属离子的分布。但许多学者已从大量的实验研究中总结出一些实验规律，对估计金属离子的分布具有一定的指导意义。

a）各种金属离子占据A、B位的趋势有一定的倾向性，这种相对的倾向性顺序如下：Zn^{2+}，Cd^{2+}，Mn^{2+}，Fe^{3+}，V^{3+}，Co^{2+}，Fe^{2+}，Cu^{2+}，Mg^{2+}，Li^{+}，Al^{3+}，Cu^{2+}，Mn^{3+}，Ti^{4+}，Ni^{2+}，Cr^{3+}，越在左边的离子表示占据A位的倾向性越强，如Zn^{2+}；越在右边的离子表示占据B位的倾向性越强，如Cr^{3+}；中间的离子对占据A、B位置的倾向性不强，一般属于混合型分布。由多种金属离子组成多元铁氧体时，是按照金属离子占据A、B位的倾向程度进行分布的。

b）占据某一晶位倾向大的金属离子的置换，可在极大程度上改变金属离子原来的分布。例如，Zn^{2+}倾向占据A位，当铁氧体中采用Zn离子取代时，会将其他金属离子强行挤入B位，改变原有的离子分布，材料的电磁性能也会随之改变。

c）某些金属离子对某一位置虽有一定的倾向性，但在A、B位置上的能量相差不大，在高温时由于热骚动的影响，可同时在A、B位置上出现。

② 影响金属离子分布的因素　总的来说，铁氧体中金属离子的分布情况取决于自由能的最低，具体分析铁氧体内部结构受离子半径、离子键的能量、共价键的空间配位性和晶场对d电子能级等诸多方面因素的影响。

a）离子半径　半径大的离子倾向于占据大的间隙位置，半径小的离子倾向于占据小的间隙位置，这样可以使电子云间的玻恩斥力下降。在铁氧体晶体中，A位比B位小，因此一般来说离子半径较大的离子更倾向于占据B位，离子半径较小的离子更倾向于占据A位。而Zn^{2+}的半径较大，按理Zn^{2+}应占据B位，但是已知Zn^{2+}特喜占据A位，所以仅从此因素出发考虑离子分布是不足的。

b）离子键能量　为使晶体结构稳定，库仑能量必须低。作为离子晶体，库仑能量可以严格地计算出来，结果显示氧参数u较大时有利于低价离子占据A位，反之有利于高价离子占据A位。

c）共价键的空间配位性　在铁氧体中，既有离子键存在，也有共价键存在。共价键是由配位体间电子云重叠所形成交换力产生的，因此共价键的形式必须与周围离子的分布相适应，才能形成稳定的共价键。在尖晶石铁氧体晶体中，金属离子的空间配位只有四面体和八面体两种位置。

对于四面体位置，最适应的是sp^3杂化，它是互成1.91 rad的四个键，这刚好于四面体的四个顶点上的氧离子相适应，使电子云重叠最多。目前已知Zn^{2+}、Cd^{2+}（均为d^{10}离子）是以sp^3杂化键存在于铁氧体晶体中的，所以它们特喜占四面体位置。

对于八面体位置，最适应的是dsp^2杂化键，它是在同一平面内互成$\pi/2$的四个杂化键。另一种是d^2sp^3杂化键，它是在空间互成$\pi/2$的六个键。如Cu^{2+}（$3d^9$）和Mn^{3+}（$3d^4$）能形成dsp^2杂化键，倾向于占据八面体位置。

d）晶场对d电子能级的影响　对于铁氧体中任一给定的3d过渡族金属离子（$3d^0$，$3d^5$，$3d^{10}$除外）而言，它们在八面体晶场中的晶场稳定能CFSE总是大于四面体晶场中的CFSE，而这两者的能量差（OSPE-八面体择位能）将促使该金属离子优先进入八面体位置。

由吸收光谱所得数据，可得金属离子的八面体择位能，见表3.8-6。可以看出除$3d^0$、$3d^5$和$3d^{10}$以外，过渡族金属离子均有占据B位的倾向，特别是$3d^3$（Cr^{3+}）和$3d^8$（Ni^{2+}）占据八面体位置的倾向特别强烈。

表 3.8-6 3d 离子的晶体稳定能及八面体择位能

离子	Sc^{3+}	Ti^{4+}	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ga^{3+}
d 电子数	0	0	1	2	3	4	4	5	5	6	6	7	8	9	10	10
(CFSE)八	0	0	20.9	38.3	53.7	24.0	32.4	0	0	11.9	45	22.2	29.2	21.6	0	0
(CFSE)四	0	0	14.0	25.5	16.0	7.0	9.6	0	0	7.9	26	14.8	8.6	6.4	0	0
OSPE	0	0	6.9	12.8	37.7	17.0	22.8	0	0	4.0	19	7.4	20.6	15.2	0	0

以上这些因素是同时起作用的，至于每一种金属离子究竟如何分布，应根据这些因素的综合分析结果来决定。

2.2 平面六角结构铁氧体

早在 1938 年，晶体学家就制备了 $PbFe_{12}O_{19}$、$BaFe_{12}O_{19}$ 和 $SrFe_{12}O_{19}$ 三种氧化物，这类氧化物与天然矿物磁铅石 (magntoplumbite) Pb ($Fe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}$) O_{19} 具有相同的晶体结构，这些化合物的晶体结构属于六角晶系的。1952 年，飞利浦实验室制成了以 BaM 为主要成分的永磁材料以后，又相继找到了五类具有类似结构的平面六角晶系的铁氧体，分别记作 W、X、Y、Z、U，原有的 $BaFe_{12}O_{19}$ 称为 M 型。

六角晶系铁氧体的化学组成见图 3.8-6，三角形的顶点分别代表 BaO、MeO 和 Fe_2O_3 三种氧化物。Me 可为 Mn、Co、Ni、Zn、Mg 等二价金属离子，或是 Fe^{3+} 和 Li^+ 的组合，Me、Ba、Fe 三者在一定的配比条件下可生成类似于磁铅石六角晶系的晶体结构。从图 3.8-6 可知，在 BaO 和 Fe_2O_3 连线的中点 B 对应着非铁磁性化合物 $BaFe_2O_4$，另一点 M 对应 M 型六角结构铁氧体，其化学组成为 $BaFe_{12}O_{19}$。在 MeO 和 Fe_2O_3 连线的中点有一点 S，对应代表尖晶石结构的的化学组成为 $Me_2Fe_4O_8$。在假想的点 $BaO \cdot 2Fe_2O_3$ 和点 S 连线的中点对应另一种重要的六角晶系铁氧体——Y 型六角铁氧体，其化学组成为 $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$。在 M-S 和 M-Y 的连线上还分别有 W (MS)、X (M_2S)、U (M_2Y)、Z (MY) 四种重要的六角晶系铁氧体。除以上六种重要六角晶系铁氧体以外，在 M-S 连线上还有 M_4S 和 M_6S 等化合物；在 M-Y 连线上还有 40 余种 M_2Y_n 化合物 ($2 \leqslant n \leqslant 21$)、11 种 M_4Y_n 型化合物 ($n < 33$)，以及 M_6Y_{14} 和 M_8Y_{27} 等化合物。但是这些复杂结构究竟是真正的化合物，还是结构上堆垛的差错，理论上还有争论。

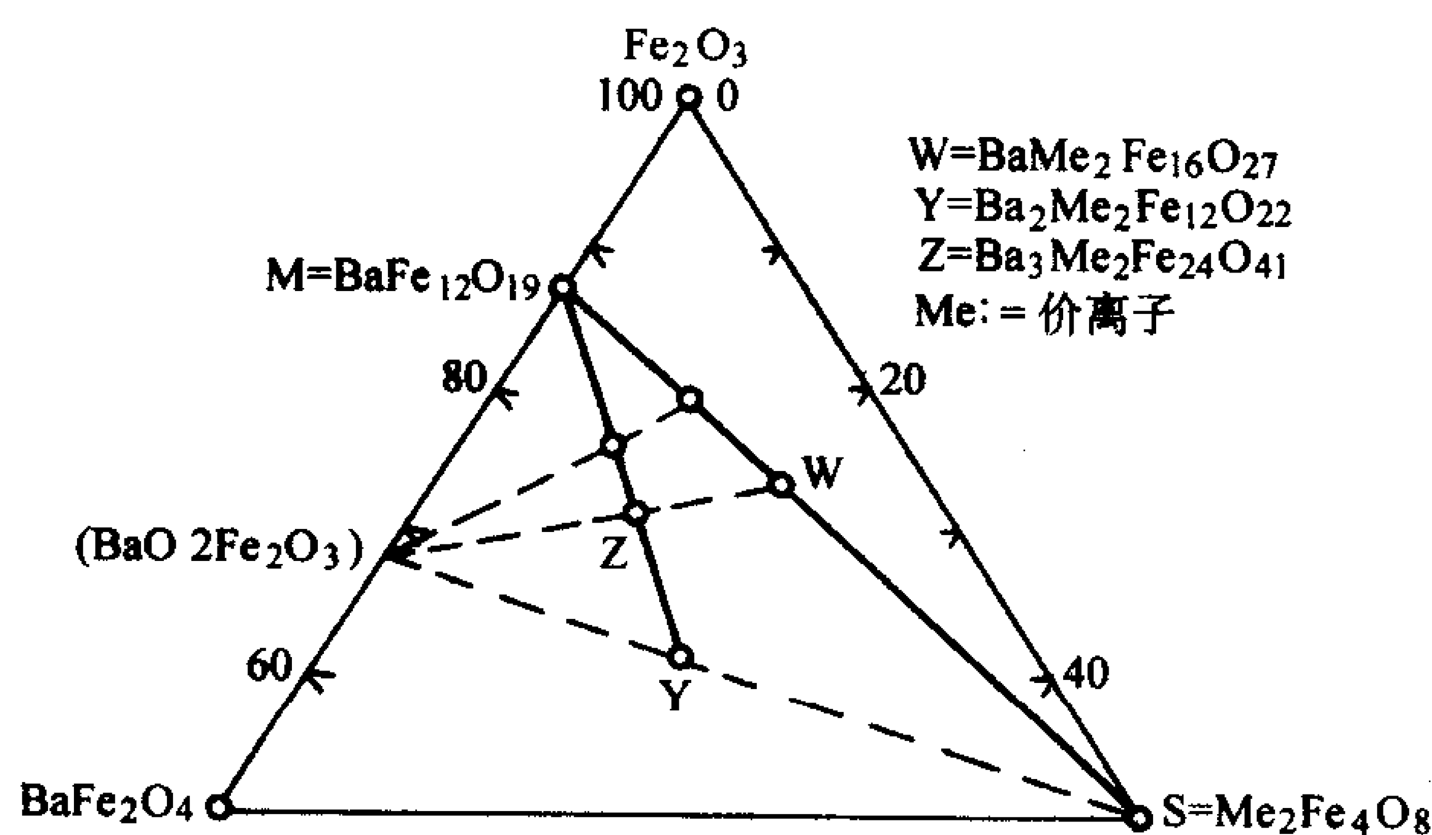


图 3.8-6 六角晶系铁氧体的化学组成

六角晶系铁氧体的晶体结构都可以看成是 S、RS、TS (或者说是 S、M、Y) 三种基本结构单元按不同方式堆垛而成。图 3.8-7 给出了 R、T 两种基本单元的晶体结构示意图。S 块包含两层密堆氧离子，其分子式与两个分子的尖晶石铁氧体相同，即 $Me_2Fe_4O_8$。RS 块含有一个三层氧离子的 R 块 $(BaFe_6O_{11})^{2-}$，还有一个不含二价阳离子 Me^{2+} 的 S 块 $(Fe_6O_8)^{2+}$。RS 块组合出现相当于 $BaFe_{12}O_{19}$ (M 型)。T 块由四个氧离子层构成，其中中间两层各含有一个 Ba^{2+}，组成为 $Ba_2Fe_8O_{14}$。T 块通常和一个含有二价阳离子的 S 块组合出现，相当于 $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ (Y 型)。

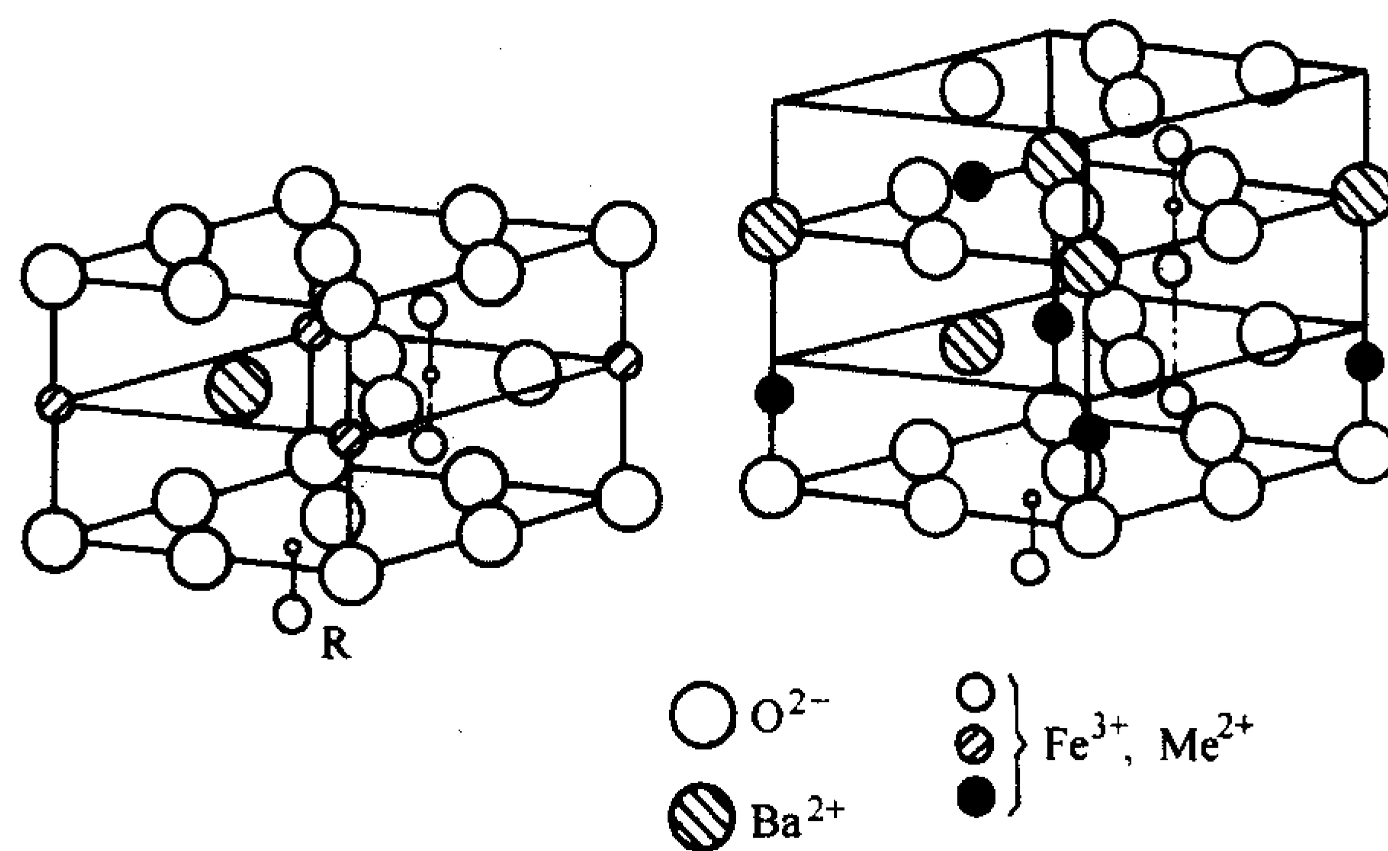


图 3.8-7 R、T 两种基本单元的晶体结构示意图

M 型铁氧体具有化学式 $BaFe_{12}O_{19}$，单个晶胞包含两个分子，可以表示为 RSR^*S^*，其中 R^*S^* 分别是 R 块和 S 块绕 c 轴旋转 180°而成。整个 M 型的晶体结构可以按 RSR^*S^*…的方式简单堆垛而成。在 R 块中出现了一种尖晶石结构中没有的新间隙位置供 Fe 离子占据。它是由五个氧离子形成三角形覆冷锥体构成的六面体间隙。在 M 型六角铁氧体中，Fe 离子占据 5 种对称性不相同的晶格位置，一般称之为 2a、2b、12k、4f1 和 4f2。其具体位置及自旋取向见表 3.8-7。

表 3.8-7 $BaFe_{12}O_{19}$ 的晶位种类和 Fe^{3+} 的自旋取向

晶体种类	a (12k)	b (2a)	c (4f1)	d (4f2)	e (2b)
晶体位置	S、R 块界面处	S 块内	S 块内	R 块内	R 块内
间隙位置	八面体	八面体	四面体	八面体	六面体
Fe^{3+} 数	6	1	2	2	1
自旋取向	上	上	下	下	上

Y 型铁氧体的化学组成为 $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$，其晶体结构是由 TS 块堆砌而成。T 块连接了两个 S 块，但这两个块并不以 T 块为镜面对称。同样，以 S 块连接的两个 T 块也不以 S 块为镜面对称。所以，Y-型结构单元晶胞为 3 个 S 块和 3 个 T 块，以 $(TS)_3$ 表示。因此，在 Y 型结构的单位晶胞中共包含 18 个氧离子层，c 轴长度为 4.3356 nm。

其他 W、X、Z、U 六角晶系铁氧体的晶体结构也可由基本单元 S，RS，TS 堆垛而成，具体的堆垛方式见表 3.8-8。

表 3.8-8 平面六角铁氧体的堆垛方式

类型	分子式	晶胞的组成	氧密集层数
M	$BaFe_{12}O_{19}$	RSR^*S^*	10
W	$BaMe_2Fe_{16}O_{27}$	$RSSR^*S^*S^*$	14

续表 3.8-8

类型	分子式	晶胞的组成	氧密集层数
X	$Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$	RSR* S* S*	36
Y	$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	$(TS)_3$	18
Z	$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	RSTSR* S* T* S*	22
U	$Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$	RSR* S* T* S*	48

六个晶体结构之间的差别就在于氧离子密集层的堆垛重复次数和含 Ba 层出现率的不同，在这类晶体中常出现堆垛差错，引起晶体周期性的不完整或多相同时存在。同时也可以看出，六角晶系的铁氧体具有很高的晶体对称性。

平面六角结构铁氧体也与尖晶石型晶体一样能够允许相当数量的离子空位的存在。M 型（正分 $BaFe_{12}O_{19}$）的相域可以延伸到 $BaO:Fe_2O_3=1:5.8$ 的成分仍以单相存在。$BaFe_{12}O_{19}$ 的铁离子如果部分地被二价阳离子代换，就会相应地有氧离子空位，曾经有人制出相当于 $BaZnFe_{11}O_{18.5}$ 的 M 型磁体就是一个很突出的例子。Y 型结构中的铁离子也可部分缺失，有报道 $Ba_2(CoCuZn)_2Fe_{11}O_{20.5}$ 被成功制备，并证实为单一 Y 型相。

与前面讨论类似，六角晶系铁氧体的离子取代也要满足电价平衡原则。在六角晶系铁氧体的化学式中 Me 代表二价金属元素，如 Mn、Co、Ni、Zn、Mg、Cu 等，实际上它可以用其中两种或更多种的二价元素联合代换，此外还可以被一价和三价或四价的元素合并地代换。Fe^{3+} 的取代与尖晶石结构中类似，可以被 Al^{3+}、Ga^{3+}、Cr^{3+} 等三价金属离子所取代。同样 Fe^{3+} 也可以通过电荷补偿用二价金属离子与四价金属离子联合取代。例如，用 Ti^{4+} 和 Co^{2+} 联合取代 $BaFe_{12}O_{19}$ 内的 Fe^{3+}，可以控制单轴各向异性变为从优平面各向异性，使 M 型永磁材料变为典型的软磁材料。Ba^{2+} 在晶格中占据氧离子密堆层的一个位置，因此用来代换 Ba 的离子的半径需要与 O^{2-} 相差不太远。通常采用 Sr^{2+}、Pb^{2+} 取代 Ba^{2+}，可以形成 SrM 和 BaM 的铁氧体。Ca^{2+} 由于离子半径较小，只能部分取代。实验证明，在 $Ba_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ 中，x 如超过 80%，晶体就分为两相。Ba^{2+} 也可以在一定范围内被离子半径较大的稀土金属取代。由于稀土金属离子为三价，为保持电价平衡，其取代方式有两种。一种是用两个稀土离子取代三个钡粒子，一种是用一价金属离子（Na^+、K^+ 等）或二价金属离子（Co^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Mg^{2+} 等）和稀土离子同时取代。

2.3 石榴石结构铁氧体

石榴石型铁氧体又叫做磁性石榴石，它具有与天然晶体石榴石 $(Fe,Mn)_3Al_2(SiO_4)_3$ 相同的晶体结构。石榴石型铁氧体的一般分子式为 $Me_3Fe_5O_{12}$，其中 Me 为 Y 或者 Sm 到 Lu 的稀土元素。石榴石型铁氧体属于立方晶系，具有体心立方结构，每个单胞中共有 64 个金属离子和 96 个氧离子，相当于八个分子式 $Me_3Fe_5O_{12}$。由于 Me 为稀土元素，离子半径较大，不能占据氧离子间的间隙位置，相比氧离子又太小，无法直接占据氧的位置，因此在石榴石结构中，不能维持氧离子的密堆结构。单位晶胞中共有三种位置可供阳离子占据（如图 3.8-8 所示）：

① 24 个由 4 个氧离子包围的四面体位置；

② 16 个由 6 个氧离子包围的八面体位置；

③ 24 个由 8 个氧离子包围的十二面体位置。

在单位晶胞中，所有位置都被阳离子所占据。Fe 离子分别占据 24 个四面体位置和 16 个八面体位置。Me 占据 24 个十二面体位置，每个金属离子周围有 8 个近邻的氧离子，但距离不相等，其中 4 个氧离子距金属离子（0.237 nm）较其他 4 个氧离子距 Y（0.243 nm）稍近一点。石榴石铁氧体的占位结构式也常常表示为：$\{Me_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$。

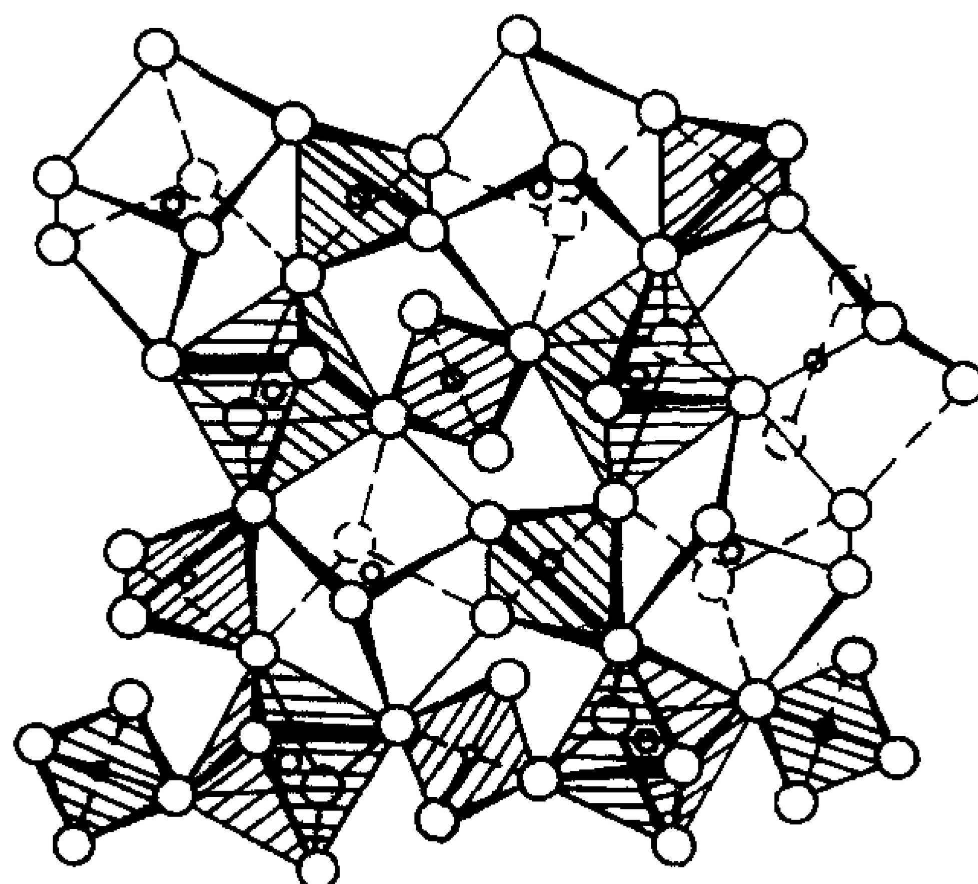


图 3.8-8 石榴石结构中的三种间隙位置

石榴石结构的形成严格依赖于电子组态及适当的离子半径。从原子序数 57 到 60 的轻稀土元素由于原子半径太大，都不能形成单一的稀土石榴石铁氧体，而且在与其他石榴石形成固溶体时，这些元素的含量也要小于一定比例。表 3.8-9 给出了已经制成的几种石榴石型 $Me_3Fe_5O_{12}$ 的铁氧体的离子半径。A = Y，Sm，Eu，Gd，…Lu。表 3.8-9 中也给出了一些已测定的晶格常数及由此算出的理论密度。

表 3.8-9 几种石榴石铁氧体的离子半径（r）、晶格常数（a）及理论密度（d）

A	Y	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb
r/0.1 nm	1.06	1.13	1.11	1.07	1.05	1.04	1.00
a/0.1 nm	12.36	12.51	12.46	12.39	12.35	12.33	12.28
d/g·cm^{-3}	5.190	6.265	6.490	6.701	6.811	6.892	7.097

石榴石型铁氧体结构与尖晶石型铁氧体虽都属于立方晶系，但又有明显的不同：①石榴石型铁氧体的间隙位置全部被金属离子占据，要求配方严格准确，烧结温度较高；②石榴石型铁氧体有三种间隙位置，增加了离子取代的途径，有利于离子取代改善性能。

石榴石型铁氧体中最重要的种类是 $Y_3Fe_5O_{12}$（Yttrium Iron Garnet，YIG），在理论研究和实际应用方面都有重要的意义。一方面由于 Y^{3+} 是非磁性离子，所含的磁性离子仅为 s 态的 Fe^{3+}，有利于进行基础磁性研究，作为研究其他稀土石榴石铁氧体的基础。另一方面，YIG 的铁磁共振线宽非常窄，而且具有高的电阻率等优异磁性能，被保持在磁化状态下的 YIG 型材料在微波场下的磁损耗比其他铁氧体要低一个到好几个数量级，可用于制备各种类型的微波铁氧体器件。

为满足应用中各种不同的需要，还往往采用离子取代改变石榴石铁氧体的磁性能。进行离子取代，部分置换原石榴石结构中金属离子，可以形成石榴石型复合铁氧体。离子取代过程中，在满足电价平衡的条件下，也可以用不同化合价金属元素联合取代。在石榴石结构中，金属离子的分布也具有一定的倾向性，离子分布规律受金属离子半径、电子层结构、化学键和晶体场等因素的共同作用所决定。一般 d 位置只能填充具有球形对称电子结构的非磁性离子，而 a 位置和 c 位置则可以接受磁性和非磁性离子。离子半径小于0.06 nm 的金属离子易于占据 d 位置，离子半径在 0.07 ~ 0.08 nm 之间的金属离子易于占据 a 位置，而离子半径在 0.09 ~ 0.13 nm之间的金属离子易于占据 c 位置。Al 和 Ga 可能代替

全部 Fe，形成 $Me_3Al_5O_{12}$ 和 $Me_3Ga_5O_{12}$ 的顺磁性化合物。各种金属离子占据各种位置的倾向程度列于表 3.8-10 中。

表 3.8-10 石榴石晶体中各种金属离子占据各种位置的倾向程度

位置	易于占据的离子				
	Me^+	Me^{2+}	Me^{3+}	Me^{4+}	Me^{5+}
十二面体位置	Na	Cu、Ca、Sr、Ba、Cd	Y、Bi、R*		
八面体位置		Fe、Ni、Co、Cr	Sc、In	Ti、Sn、Zr、Hf	Nb、Ta
四面体位置	Li		Al、Ga、Fe、Mn	V	V、P、As
八面体和四面体位置			Fe	Ti、Si、Ge	
八面体和十二面体位置		Mg、Mn、Co、Zn			

通过元素的代换，可以使占据四面体中心或八面体中心为非磁性离子，从而研究石榴石型铁氧体里的交换作用，例如$(Mn_3)(Cr_2)(Ge_3)O_{12}$和$(Gd_3)(Mn_2)(GaGe_2)O_{12}$里八面体中心全被非磁性离子所占据，因而只在很低的温度下出现亚铁磁性。

此外，在满足电价平衡的条件下，也可以用 F^- 部分取代 O^{2-}，形成含氟的石榴石铁氧体。

3 软磁铁氧体材料

软磁铁氧体材料是发展最早、应用最广的一类铁氧体材料，它具有高磁导率和低矫顽力。由于铁氧体属于亚铁磁性，其饱和磁化强度低于金属软磁材料，故难于在低频的电力工业中应用，但它的电阻率比金属高得多，具有良好的高频特性，被广泛应用于有线通讯、无线通讯、广播、电视、航天技术及其他电子技术中，用作电感元件或变压器磁芯。

3.1 软磁铁氧体的性能要求

软磁铁氧体的性能要求可以概括为四高：高起始磁导率 μ_i、高品质因数 Q、高（时间、温度）稳定性（用 DF、α_u 表示）、高截止频率 f_r。但此四项要求往往是相互矛盾的，例如，要高的 μ_i 就不能高 f_r，因为 $\mu_i \propto 1/f_r$，如表 3.8-11 所示。在高频应用时，高 μ_i 材料的损耗也较大，稳定性也变差。

表 3.8-11 软磁铁氧体的 μ_i 与 f_r 关系

磁化机制	晶体类型	μ_i 与 f_r 的关系
磁畴转动	立方晶系（尖晶石型）	$(\mu_i-1)\ f_r=\frac{1}{3\pi}\gamma M_s$
	平面型六角晶系	$(\mu_i-1)\ f_r=\frac{1}{6\pi\gamma}M_s\ (\sqrt{\frac{H_\varphi}{H_\theta}+\frac{H_\theta}{H_\varphi}})$
畴壁位移	立方晶系（尖晶石型）	$(\mu_i-1)^{1/2}f_r=\frac{rM_s}{2\pi}\ (\frac{2\delta}{\pi\mu_0 D})^{1/2}$

（1）起始磁导率和共振频率

磁导率是软磁铁氧体的重要参数，它是材料在弱磁场磁化过程中的一个宏观特征表示量。其定义为：

$$\mu_i=\lim_{H\to 0}\frac{B}{H} \tag{3.8-12}$$

弱交变磁场中的磁化过程应包含壁移和畴转磁化过程，因此磁导率应为二者的叠加，即：$\mu_i \approx \mu_{i转}+\mu_{i位}$。

但对于具体的材料，有的以畴壁位移为主，$\mu_i \approx \mu_{i位}$；有的则以畴转动为主，$\mu_i \approx \mu_{i转}$。一般烧结铁氧体若内部气孔多，密度低，则畴壁移出气孔需消耗较大的能量，故在弱场下的磁化机制主要是可逆畴转；若样品晶粒大，密度高，气孔少，畴壁位移十分容易，磁化就以可逆畴壁移动为主。通常两种机制都存在，它们各自所占的比例因材料微观结构而异。

起始磁导率与饱和磁化强度 M_s、晶粒尺寸 D 和畴壁能 γ_w 之间的关系可以表示为：

$$\mu_i \approx 3\mu_0 M_s^2 D/16\gamma_w \tag{3.8-13}$$

可见，起始磁导率与晶粒尺寸成线性关系，因此增大铁氧体的晶粒可以提高磁导率。如果气孔或淀析物处在晶界上，一般对磁导率的影响不是很大，但可能会钉扎畴壁，提高畴壁能，使磁导率降低。

材料磁化的难易程度取决于磁化动力（正比于 M_sH）与阻滞之比。阻滞主要来源于磁晶各向异性能、内应力、气孔或异相在晶界处引起的退磁能等。因此，要提高材料的磁导率，一方面要提高 M_s 并使 $K_1\approx 0$、$\lambda_s \approx 0$，另一方面要减少杂质，提高密度，增大晶粒并使结构均匀，消除内应力及气孔杂相的影响。

为提高材料的磁导率，通常在配方中加入 Zn^{2+}，非磁性离子 Zn^{2+} 优先占据 A 位，进入晶格后会加大 A、B 位的磁矩差，使 M_s 增大。掺杂 Zn^{2+} 还会使 K_1 和 λ_s 显著降低，由于这两方面的作用，添加 ZnO 后，材料的磁导率会大大上升（如图 3.8-9）。因此目前工业上所用的铁氧体一般都是含 Zn 的复合铁氧体。但添加 Zn 会降低材料的居里温度，Zn 含量过高会使居里温度接近室温，材料将无法应用，所以 Zn 含量要适当选择。

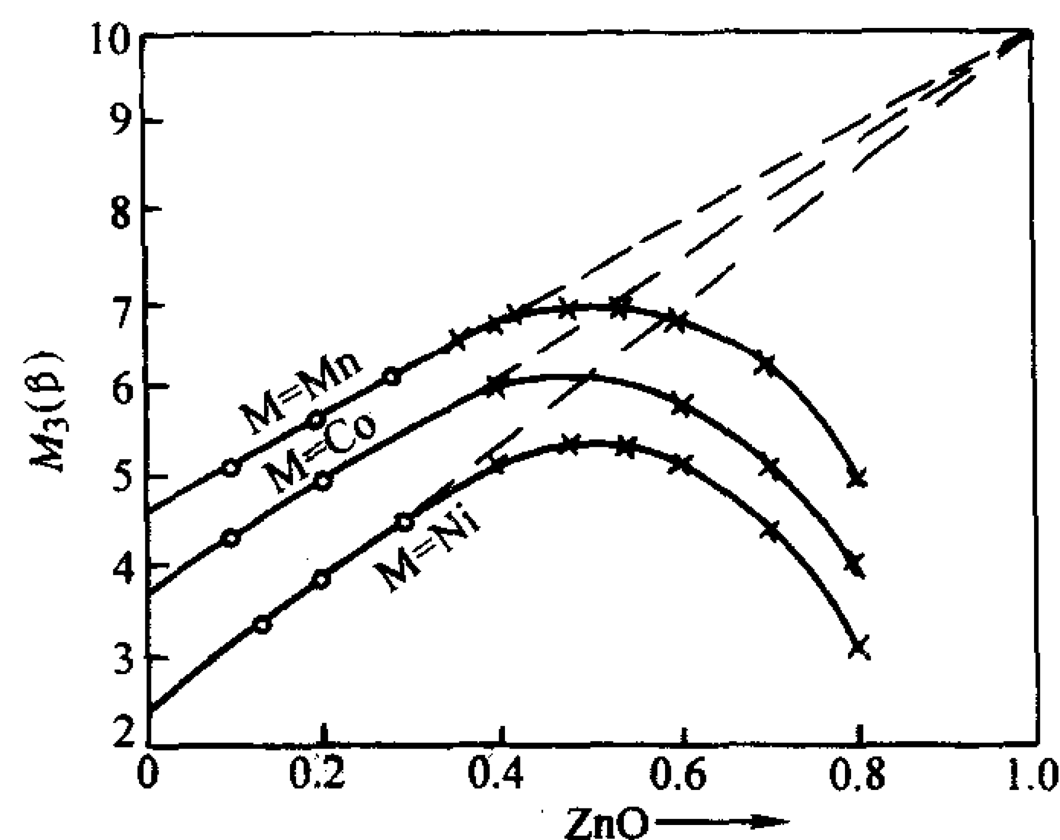


图 3.8-9 Zn 取代 MFe_2O_4 尖晶石铁氧体的饱和磁化强度变化

在很多应用中，磁导率的温度特性是很重要的，Ni-Zn 铁氧体是典型的尖晶石结构铁氧体，随着 Zn 含量不同其起始磁导率可以由约 20 变化到约 8 000，如图 3.8-10 所示。可见，在居里温度以下，随着温度提高，磁导率增大，并在接近 T_c 时达到峰值，该磁导率峰一般称为“Hopkinson”峰。磁导率随着温度的变化主要取决于材料的磁晶各向异性常数，起始磁导率与饱和磁化强度和磁晶各向异性常数之间的关系可表示为 $\mu_i \propto M_s^{\ 2}/K_1$，因为随着温度升高，各向异性常数比饱和磁化强度降低速度更快，所以磁导率随着温度升高而提高，在略低于 T_c 时达最大，在 T_c 时转变为顺磁相，磁导率变为 1。实际中通常利用 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 的 K_1 为正值的

特点，在尖晶石铁氧体中引入少量 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 改变 K_1 随着温度的变化特性，在磁导率的温度变化曲线上得到两个峰值，从而获得磁导率温度稳定性好的铁氧体材料。如图3.8-11为Mn-Zn铁氧体的磁晶各向异性和磁导率随温度的变化，可见，对应 $K_1=0$ 处出现磁导率的峰值，在两个峰值之间则可得到很好的温度稳定性。

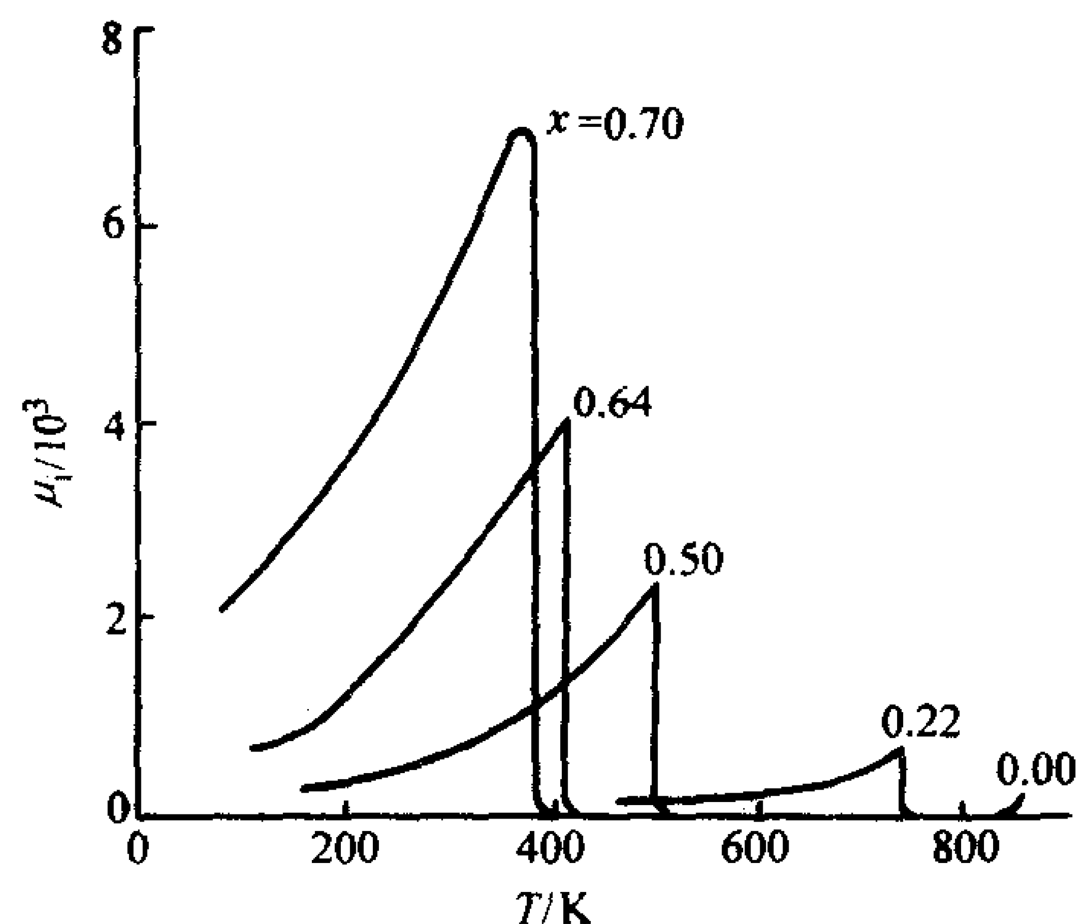


图3.8-10　不同组成 $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 铁氧体的起始磁导率随温度的变化

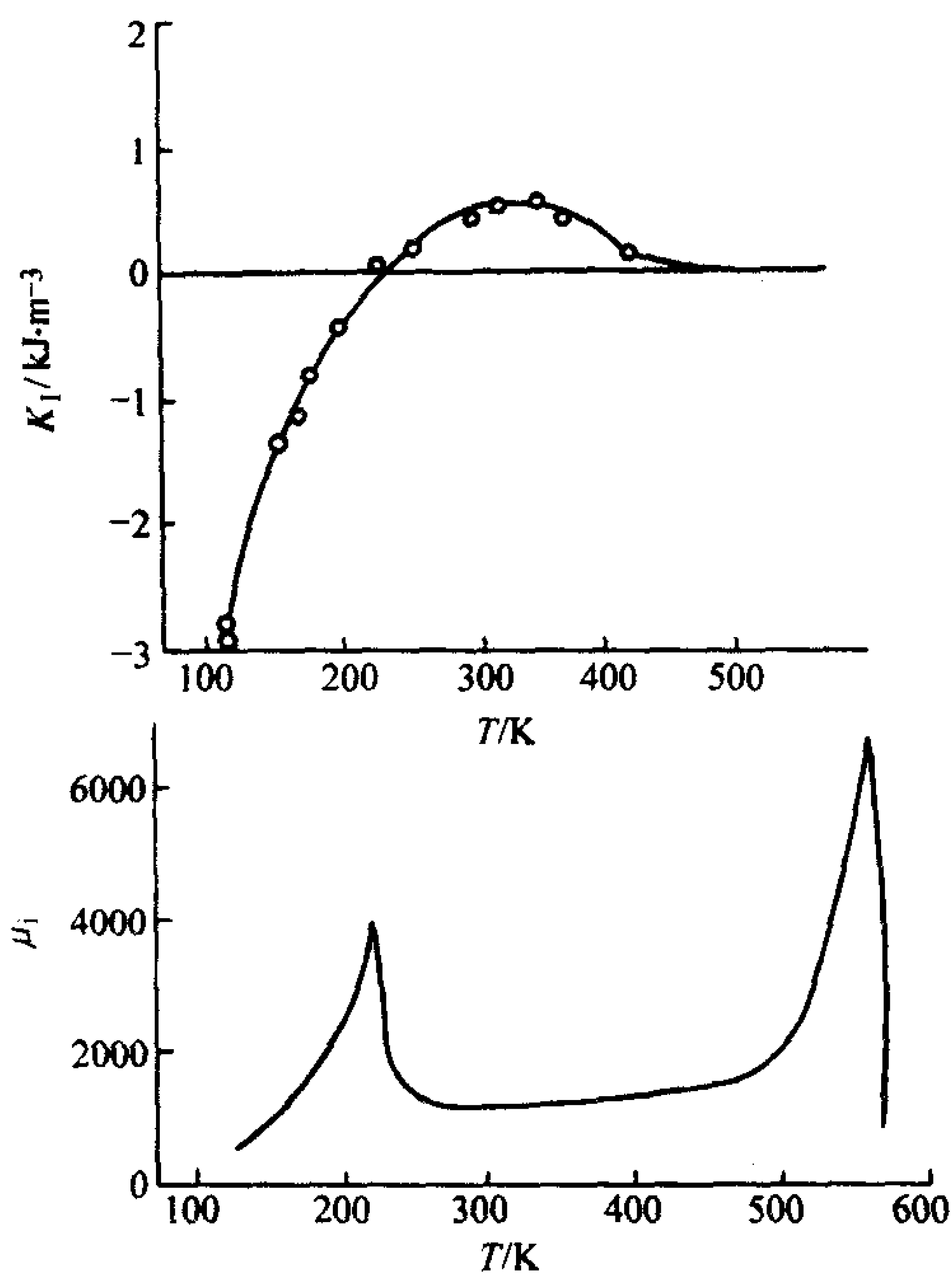


图3.8-11　$Zn_{0.2}Mn_{0.6}Fe_{2.2}O_4$ 铁氧体单晶的 K_1 和 μ_i 随温度的变化

截止频率是软磁材料能够应用的频率范围的重要标志，铁氧体的截止频率取决于自然共振频率。自然共振是指在只有交变磁场的作用下，在材料的磁晶各向异性场和畴结构产生的退磁场的作用下发生的铁磁共振现象。由Snoek定律可知，材料的 μ_i 越高，其截止频率 f_r 越低。对于立方晶系尖晶石型铁氧体，其共振频率 f_r 与其磁导率 μ' 有如下关系：

$$f_r(\mu'-1)=\frac{1}{3\pi}\gamma M_s \tag{3.8-14}$$

对于平面六角铁氧体，有：

$$f_r(\mu'-1)=\frac{\gamma M_s}{4\pi}\sqrt{\frac{H_\theta}{H_\phi}} \tag{3.8-15}$$

因为面内各向异性场 H_ϕ 比磁晶各向异性场 H_θ 小得多，即 $H_\theta \gg H_\phi$，所以平面六角铁氧体的共振频率比尖晶石铁氧体高得多。

图3.8-12为不同组成 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 多晶铁氧体的磁导率随频率的变化，可见，磁导率与截止频率成反比，磁导率越高，截止频率越低。

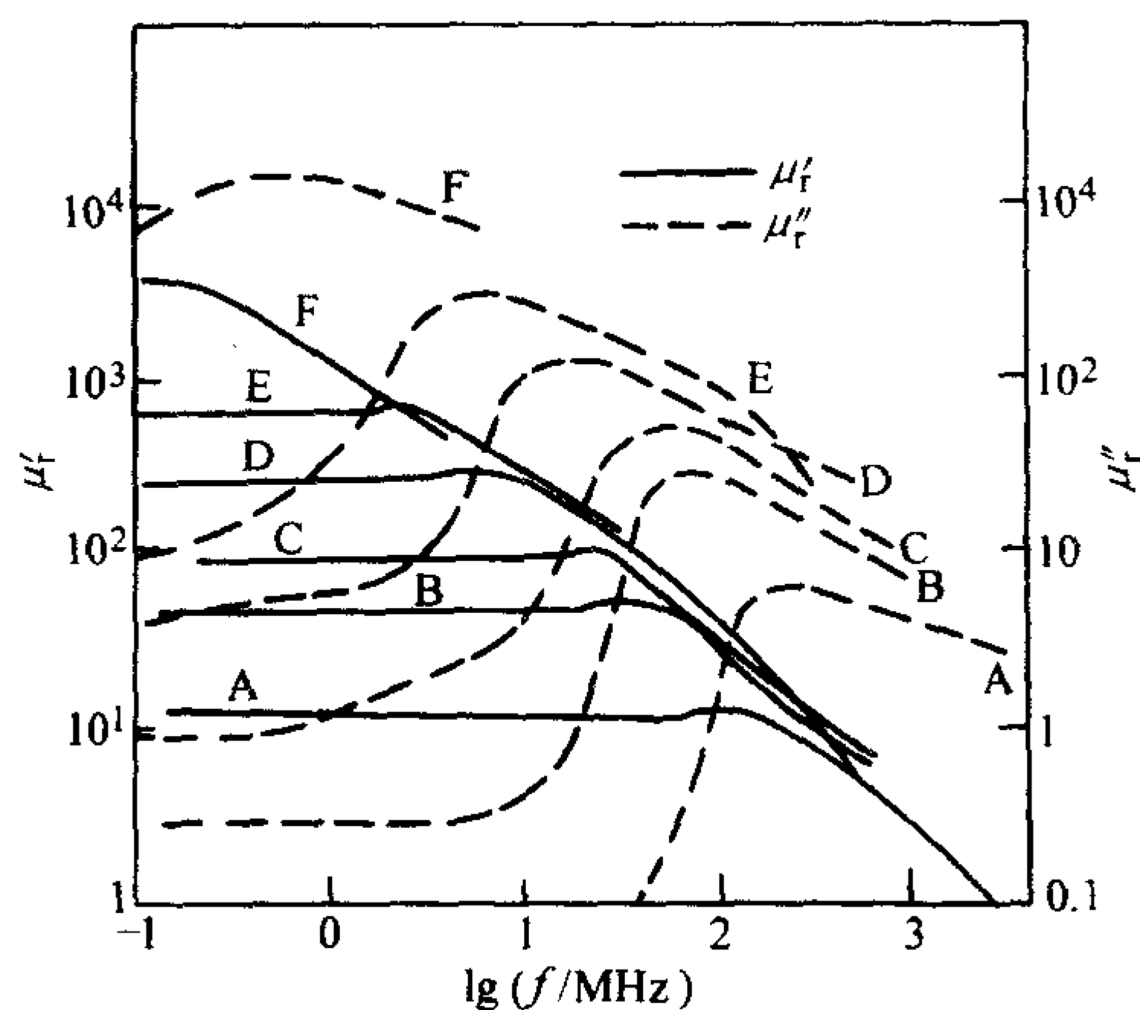


图3.8-12　$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 多晶铁氧体的磁导率随频率的变化
A：$x=0$，B：$x=0.2$，C：$x=0.36$，D：$x=0.5$，E：$x=0.64$，F：$x=0.7$

除了铁磁共振外，在铁氧体中还存在畴壁共振效应。畴壁共振是指在动态磁化过程中，当交变场频率超过一定数值时，畴壁振动与交变场不同步，μ' 迅速下降，μ'' 大大增加。当材料的阻尼系数较小时，磁谱曲线呈共振型，当阻尼系数较大时，磁谱曲线呈弛豫型。畴壁共振频率大约是铁磁共振频率的1/10，并与显微结构有关。因此可以通过控制显微结构来降低畴壁共振效应，图3.8-13为不同烧结工艺制备的NiZn铁氧体的磁导率随频率的变化，普通方法烧结的铁氧体其晶粒尺寸约为35 μm，在其磁导率曲线上除了在较高频率出现铁磁共振效应外，在较低频率还出现畴壁共振现象。对于热压烧结的试样，其晶粒尺寸约为1 μm，只有高频铁磁共振，而不显示畴壁共振。因此通过降低晶粒尺寸可以消除畴壁共振。当然，降低晶粒尺寸会使起始磁导率降低，但可以在宽频范围内改善损耗因子。

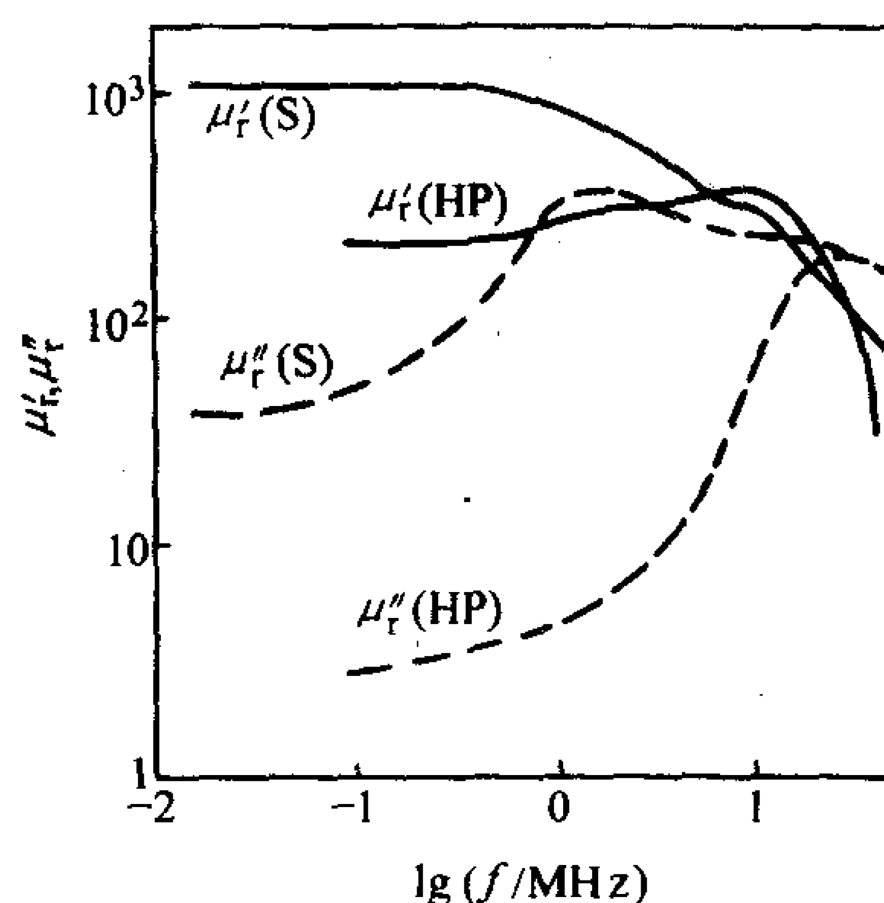


图3.8-13　$Ni_{0.36}Zn_{0.64}Fe_2O_4$ 铁氧体的磁导率随频率的变化
S—普通烧结；HP—热压烧结

材料的使用频率还受到尺寸共振效应的影响。尺寸共振效应是强磁性介质的几何尺寸同在其中传播的电磁波的半波长相近时，产生驻波所引起的共振现象。电磁波的波长公式为：

$$\lambda=\frac{v}{f}=\frac{c}{f\sqrt{\varepsilon'\mu'}} \tag{3.8-16}$$

故当样品的最小尺寸为 $\lambda/2$ 时，便会在样品中产生驻波，出现类似一个谐振电路的频散和吸收。μ 和 ε 越大的磁性介质，其尺寸共振的频率也越低。

为提高截止频率 f_r，首先要确定哪种因素决定了截止频率。在 μ 相同的条件下，畴转磁化比壁移磁化具有较高的 f_r，因此可以利用提高磁晶各向异性常数来提高 f_r。此外，气孔的退磁作用（形状各向异性）和应力各向异性等的作用，也可以加以利用。具体来说，可选用 K_1 较高的材料并细化晶粒以提高材料的截止频率。

（2）软磁铁氧体的损耗

软磁铁氧体在交变磁场中一方面会受磁化而储能，另一方面由于各种原因造成 B 落后于 H 而产生损耗，即材料从交变场中吸收的并以热的形式耗散的功率。在交变场中的软磁材料其磁导率 μ 不再是实数而是复数，其实部 μ' 正比于能量的存储，而虚部 μ'' 正比于磁能的损耗。在实际应用中，常采用 μ'' 与 μ' 的比值：

$$\frac{\mu''}{\mu'}=\frac{(B_m/H_m)\ \sin\delta}{(B_m/H_m)\ \cos\delta}=\tan\delta \qquad (3.8\text{-}17)$$

来表示材料的损耗特性，$\tan\delta$ 称为损耗角正切。另外常用到的一个参数是品质因数 Q，它等于损耗角正切的倒数。

铁氧体材料的损耗主要是由涡流损耗、磁滞损耗和剩余损耗几部分组成。在磁感应强度 B 较高或频率 f 较高时，各种损耗互相影响，难于分开。

软磁铁氧体的涡流损耗是由交变磁场的电磁感应所引起的涡流造成的，由于此涡流在材料内部闭和，不能由导线向外输出，故只能被材料吸收而发热。材料的比涡流损耗与样品的厚度平方和频率成正比，而与电阻率成反比。因此提高材料的电阻率是降低涡流损耗的有效方法。

磁滞损耗是指软磁材料在交变磁场中存在不可逆磁化而形成磁滞回线所引起的被材料吸收的功率。磁导率越高，剩磁越低，磁滞回线的面积越小，则磁滞损耗越低。

剩余损耗是指软磁铁氧体材料除涡流损耗和磁滞损耗之外的一切损耗。在低频弱场下，剩余损耗主要是磁后效损耗。在较高频率下，由于畴壁共振和自然共振的尾巴可以延伸至较低频率，故剩余损耗上升。

（3）电阻率

软磁铁氧体的电阻率对于铁氧体的很多应用都是很重要的，因为电阻率决定了涡流损耗的大小。室温下铁氧体的电阻率一般在 $10^{-1}\sim10^{6}\ \Omega\cdot m$ 范围内，比高电阻铁磁合金（约 $8\times10^{-7}\ \Omega\cdot m$）高几个数量级。几种典型铁氧体的电阻率列入表 3.8-12。

铁氧体中的导电机理主要源于处于相同晶位上的不同离子之间的电子跃迁，如 $Fe^{3+}\rightleftharpoons Fe^{2+}$，$Mn^{3+}\rightleftharpoons Mn^{2+}$ 或 $Ni^{3+}\rightleftharpoons Ni^{2+}$。在理想的反尖晶石结构 $NiFe_2O_4$ 和 $MnFe_2O_4$ 中，Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 分别处于四面体和八面体中，电子在两者之间跃迁的概率很小，因此应该有高的电阻率，但实际铁氧体通常都偏离理想结构，具有不同价态的同种离子往往占据相同的晶位，存在电子跃迁。例如，在 Mn-Zn 铁氧体中，为了使 Mn 离子以 Mn^{2+} 形式存在，通常在弱还原气氛下烧结以保证应有的磁性能，必有少量 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}，此时就应该仔细控制其他电子跃迁机制以便使电阻率满足实际要求。相反，Ni-Zn 铁氧体可以在空气中烧结，此时不足以使 Ni^{2+} 氧化为 Ni^{3+}，可以保证 Fe^{2+} 浓度保持非常低的水平。因此，Ni-Zn 铁氧体中电子的跃迁概率比 Mn-Zn 铁氧体中小得多。

表 3.8-12　几种典型铁氧体的电阻率

铁氧体	ρ（@300 K）/$\Omega\cdot m$
Mn-Zn 铁氧体	$10^{-2}\sim1$
Ni-Zn 铁氧体	$10^{3}\sim10^{8}$
$BaFe_{12}O_{19}$	约 10^{6}
$Y_3Fe_5O_{12}$	约 10^{10}

铁氧体的电导率对材料组成、烧成条件和显微结构非常敏感。图 3.8-14 为 $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_{2+\delta}O_{4-x}$ 铁氧体的电阻率随铁偏离化学计量程度的变化，其中 δ 为铁离子偏离正常化学计量的程度。可见，过量铁会导致 Fe^{2+} 的形成使电阻率显著降低。即使化学计量的铁氧体，当烧结温度高于 1 200℃时，也会因为失氧使 Fe^{2+} 增多，降低电阻率。冷却速度对铁氧体电阻率的影响也是显著的，如 $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 铁氧体，在 1 300℃空气中烧结，然后快速冷却到室温时，其电阻率为 10 Ω·m，而缓慢冷却试样，其电阻率则超过 1 000 Ω·m，分析发现前者中 FeO 的含量为 0.42%，而后者为 0.07%，可见快速冷却会将高温下的 Fe^{2+} 保持在室温下，使电阻率降低。因此，实际中可以通过降低冷却速度提高铁氧体的电阻率。

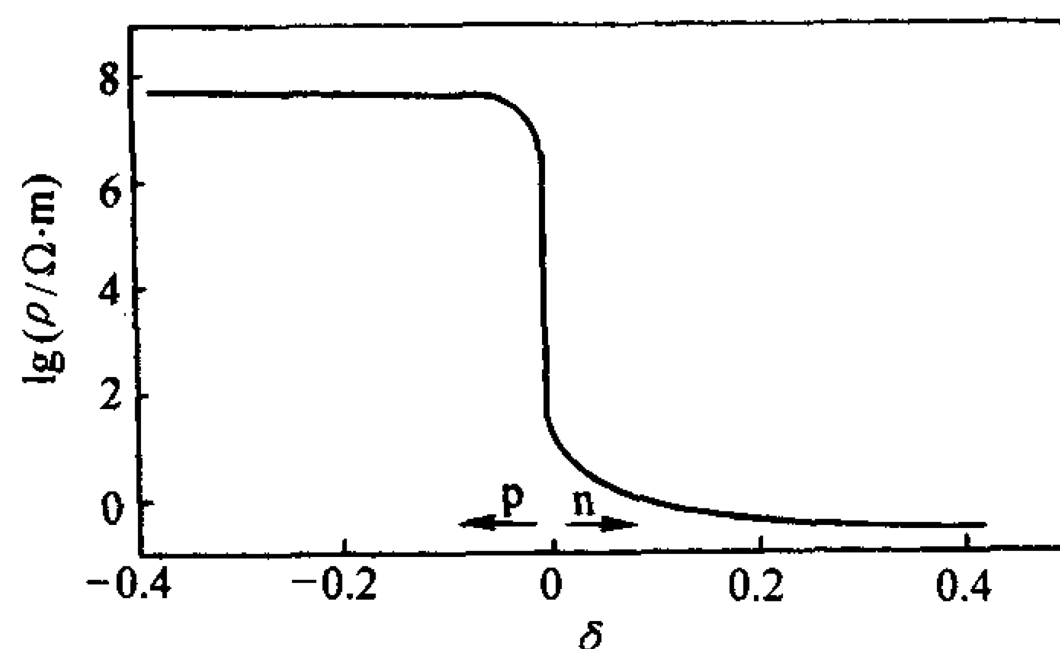


图 3.8-14　$Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_{2+\delta}O_{4-x}$ 铁氧体的电阻率随铁偏离化学计量程度的变化

另一种提高铁氧体电阻率最常用的方法是通过提高晶界电阻来实现，例如，在 Mn-Zn 铁氧体中通过加入 CaO 和 SiO_2 形成晶界高阻层，可显著提高电阻率（如图 3.8-15）。

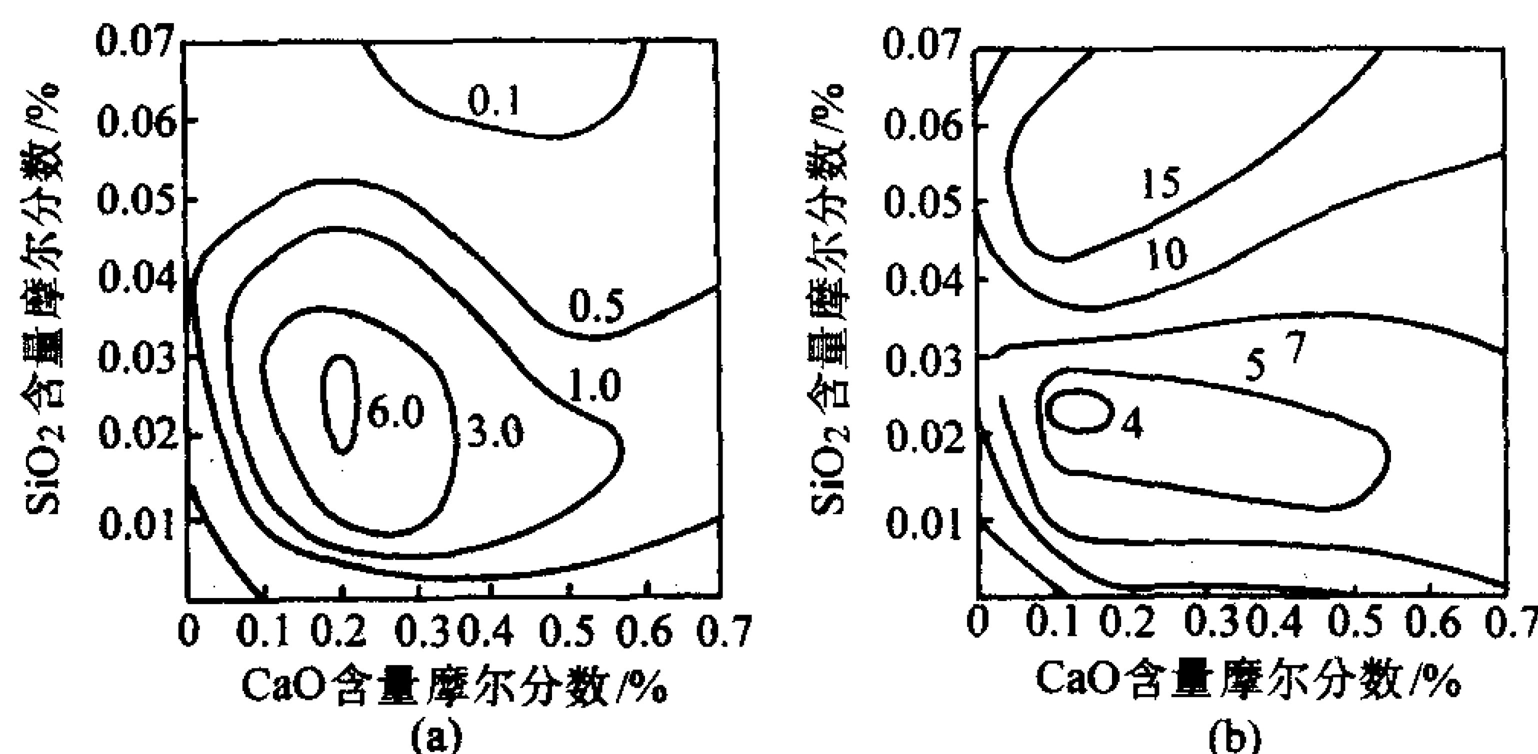


图 3.8-15　SiO_2 和 CaO 对 $Mn_{0.68}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ 铁氧体电阻率（a）和损耗因子（b）的影响

(4) 软磁铁氧体的减落现象

软磁材料在交变磁场中经过磁中性化以后，在未受任何机械和热干扰的情况下，其实磁导率也会随时间而降低，最后趋于稳定，这叫做材料的减落。实验表明只有当成分中 $Fe_2O_3 > 50\%$（摩尔分数），并在适当氧化气氛下烧结的铁氧体，室温以上的减落才显著明显。减落是由离子空位和离子有序扩散引起的，来源于阳离子空位和 Fe^{2+} 的共同作用。因此，要降低减落，就要破坏这两个条件之一，或控制 Fe^{2+} 的生成，或减少阳离子空位数。

3.2　软磁铁氧体材料

软磁铁氧体按晶体结构分可以分为尖晶石铁氧体和平面六角铁氧体两大类。前者主要用于低频、中频和高频的范围，后者可以用于甚高频、超高频范围。目前，工业中常用的尖晶石铁氧体有 Mn-Zn、Ni-Zn、Mg-Zn 和 Li-Zn 等几种类型。Mn-Zn 铁氧体具有很高的磁导率，是目前产量最高的软磁铁氧体材料。Ni-Zn 铁氧体的电阻率高，高频损耗小，被广泛的应用于各种高频器件。Mg-Zn 铁氧体由于原料低廉、工艺简便，在 30 MHz 以下部分替代 Ni-Zn 铁氧体使用。Li-Zn 铁氧体在高频和低频的某些场合具有优越性，有一些应用。

3.2.1　Mn-Zn 铁氧体

Mn-Zn 铁氧体材料产量大，用途广，具有高 μ_i、低损耗和高稳定的特点，适用于低频 1 MHz 以下，在软磁铁氧体的生产和使用中占重要地位。从产量来说，锰锌铁氧体稳居软磁铁氧体的首位，占总产量的 60% 以上。Mn-Zn 铁氧体烧结温度高，且 Mn、Fe 元素易于变价，在生产工艺上要求严格控制烧结温度与气氛条件等工艺条件。锰锌铁氧体材料主要包括高磁导率铁氧体、中磁导率铁氧体、高 B_s 铁氧体、低耗高稳定性铁氧体等几种类型。

Mn-Zn 铁氧体是由 $MnO-ZnO-Fe_2O_3$ 三种主要成分组成的复合铁氧体。图 3.8-16 给出了 Mn-Zn 铁氧体的三角相图，图 3.8-16 中分出了四个区域，表 3.8-13 具体给出了各个区域的相组成。正分 Mn-Zn 铁氧体一般都位于Ⅲ区。Ⅲ区包含面积很大，该区内不同部分化学成分和磁性能相差较大。在 MnO 成分较多的单相固溶区内，过量的 MnO 转变为 $\gamma-Mn_3O_4$ 与正分的 $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 形成固溶体。在 Fe_2O_3 成分较多的单相固溶区内，过剩的 Fe_2O_3 转变为 $\gamma-Fe_2O_3$ 或 Fe_3O_4 与正分的 $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 形成固溶体。

根据其用途不同，Mn-Zn 铁氧体的成分又有不同，此外还需添加不同掺杂，进一步优化材料的性能。

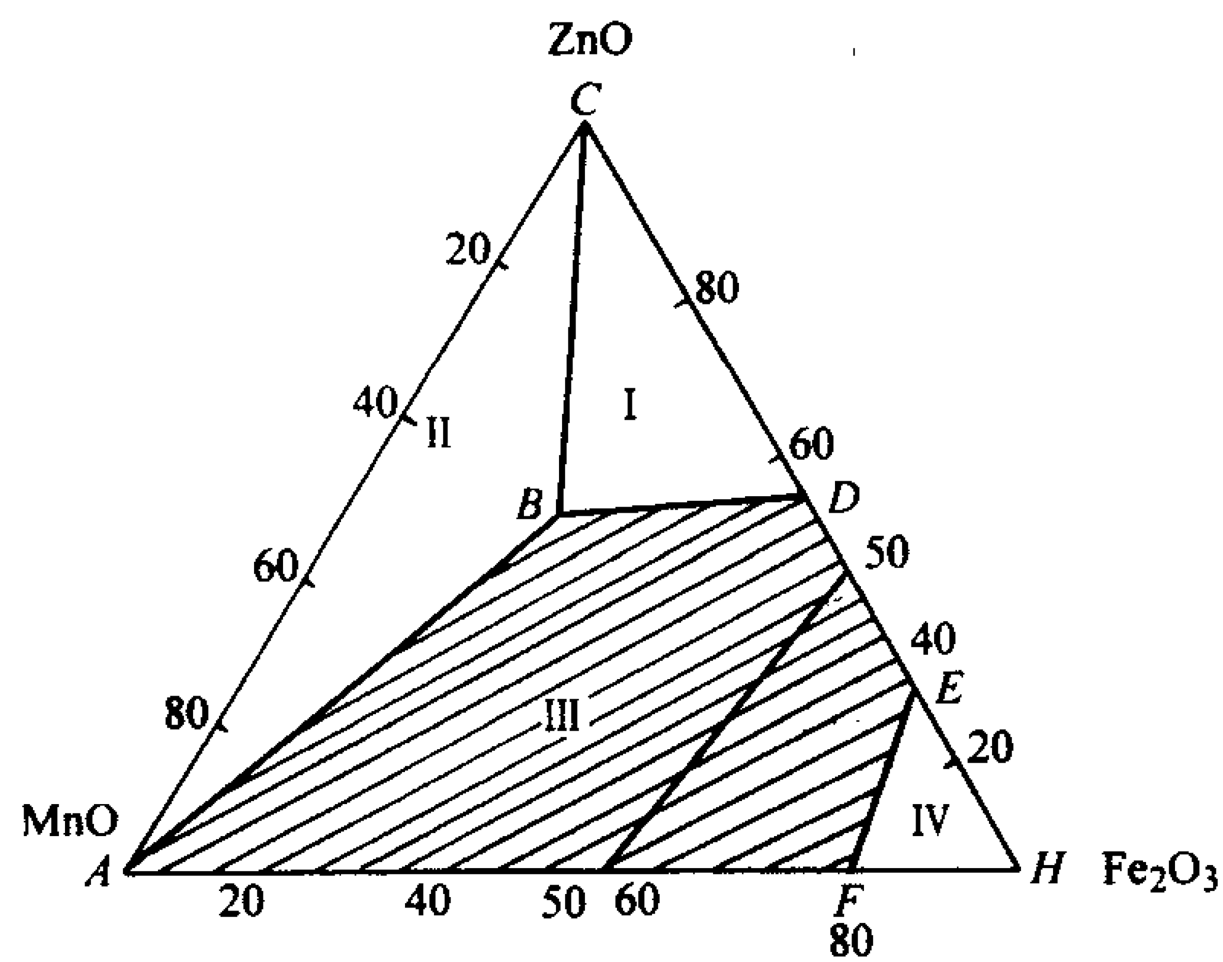


图 3.8-16　Mn-Zn 铁氧体的三角相图

表 3.8-13　$MnO-ZnO-Fe_2O_3$ 系列各个区域的相组成

区域	相数	相的组分 磁性	相的组分 非磁性	备注
Ⅰ	2	固溶体 $Mn_{1-n}Zn_nFe_2O_4$ + $\gamma-Mn_3O_4$	ZnO	ZnO > 50%
Ⅱ	3	固溶体 $Mn_{1-n}Zn_nFe_2O_4$	ZnO $Mn_{1-n}Zn_nO$	
Ⅲ	1	固溶体 $Mn_{1-n}Zn_nFe_2O_4$ + $\gamma-Mn_3O_4$	—	亚稳相 Mn > 50%
Ⅳ	2			亚稳相 Fe_2O_3 > 50%

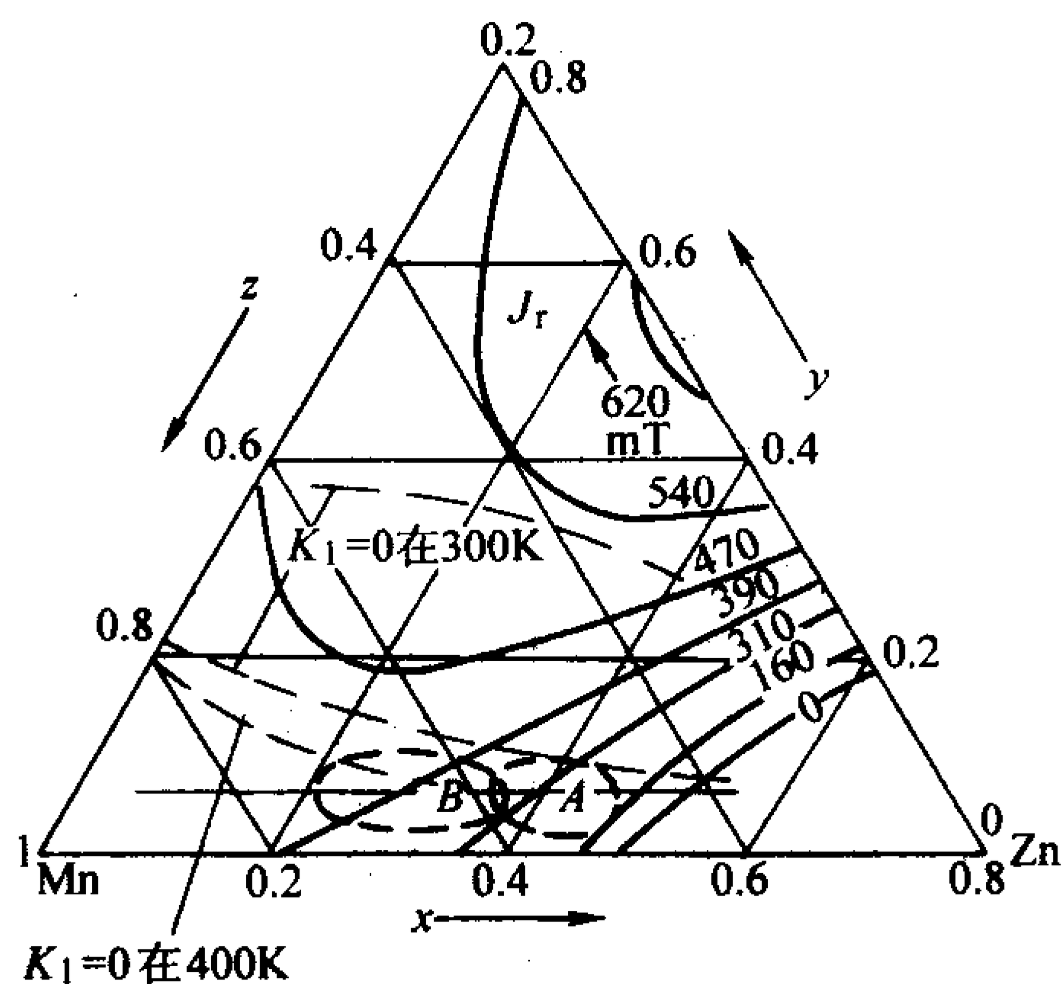


图 3.8-17　高磁导率 Mn-Zn 铁氧体的成分范围

高磁导率 Mn-Zn 铁氧体的磁导率一般在 2 000～40 000 左右。其配方条件是 $K_1 \approx 0$，$\lambda_s \approx 0$ 以及高 M_s 值，其中前两点是主要的。图 3.8-17 给出了高磁导率 Mn-Zn 铁氧体的成分范围。由于 Fe^{2+} 固溶于 Mn-Zn 铁氧体中有利于 $K_1 \to 0$，$\lambda_s \to 0$，所以配方中 Fe_2O_3 的含量通常大于 50%。图 3.8-17 中可见，μ_i = 40 000 的区域成分大约在 Fe_2O_3 = 52%、ZnO = 23%、MnO = 25%。磁导率越高，成分区间越窄。高 μ_i 材料必须采用高纯氧化物或酸盐为原料，且要求原料活性好，有害杂质少。为了使高 μ_i 材料获得高 Q 值，通常加入 TiO_2、$CaO-SiO_2$、ZrO_2 等，并结合烧结工艺控制晶粒均匀不过大，晶界整齐较厚，以此提高 Q 值。当要求低温度系数时，通常采用二次还原烧结法控制 Fe^{2+} 含量，降低温度系数。在高 μ_i 材料配方中，降低 K_1 的有效措施是用 In^{3+} 置换八面体的 Fe^{3+}，同时加入少量的 CaO [如加入 1%（质量分数）In_2O_3 和 0.01%（质量分数）CaO]。

中 μ_i Mn-Zn 材料的 μ_i 约为 400～1 000，主要使用频率在 1 MHz 左右。由不同应用条件决定其成分变化较大。如需要高居里温度，应选用较多过剩 Fe_2O_3、较少 ZnO。若要提高 μ_i，在配方中可适当提高 ZnO 的含量。在制备过程中，常加入 CuO 作助烧剂降低烧结温度，为提高 Q 值，还可以加入 $MgCa(CO_3)_2$，阻止晶粒长大，提高电阻率，降低损耗。

高 B_s Mn-Zn 材料通常用在功率变压器、彩电行输出变压器及开关电源变压器等设备中，用于大电流或有直流偏场的情况下，通过磁化传递功率。要求材料具有高 B_s、高振幅磁导率或增量磁导率以及低体积功耗。而且随着温度上升，材料的饱和磁通密度下降，损耗上升，这就要求材料的

居里温度高，温度适应性好。其具体的性能指标见表 3.8-14。为满足这个性能要求，材料的配方应在图 3.8-18 所示的 A 区内（Fe_2O_3 为 53% ~ 55%，Zn 为 9% ~ 14%，其余为 MnO）。为了获得高 B_s，Fe_2O_3 应稍稍过量，同时也可以利用 Fe^{2+} 补偿 K_1 降低磁滞损耗。但 Fe_2O_3 也不能过多，否则 Fe^{2+} 含量上升，材料电阻率下降，涡流损耗会随之提高。为了使居里温度大于 200℃，应使 ZnO 含量较小。常在配方中加入少量的 CaO-SiO₂ 使生成高阻层薄晶界，降低涡流损耗。

表 3.8-14 高 B_s 材料的性能指标

μ_i	μ_a	B_s/T		θ_f/℃	功耗 P_0 (0.15 T) /mW·g⁻¹		
		室温	100℃		室温，16 kHz	100℃，16 kHz	室温，25 kHz
≥2 000	≥3 000	0.5	≥0.37	≥200	≤6	≤11	≤8

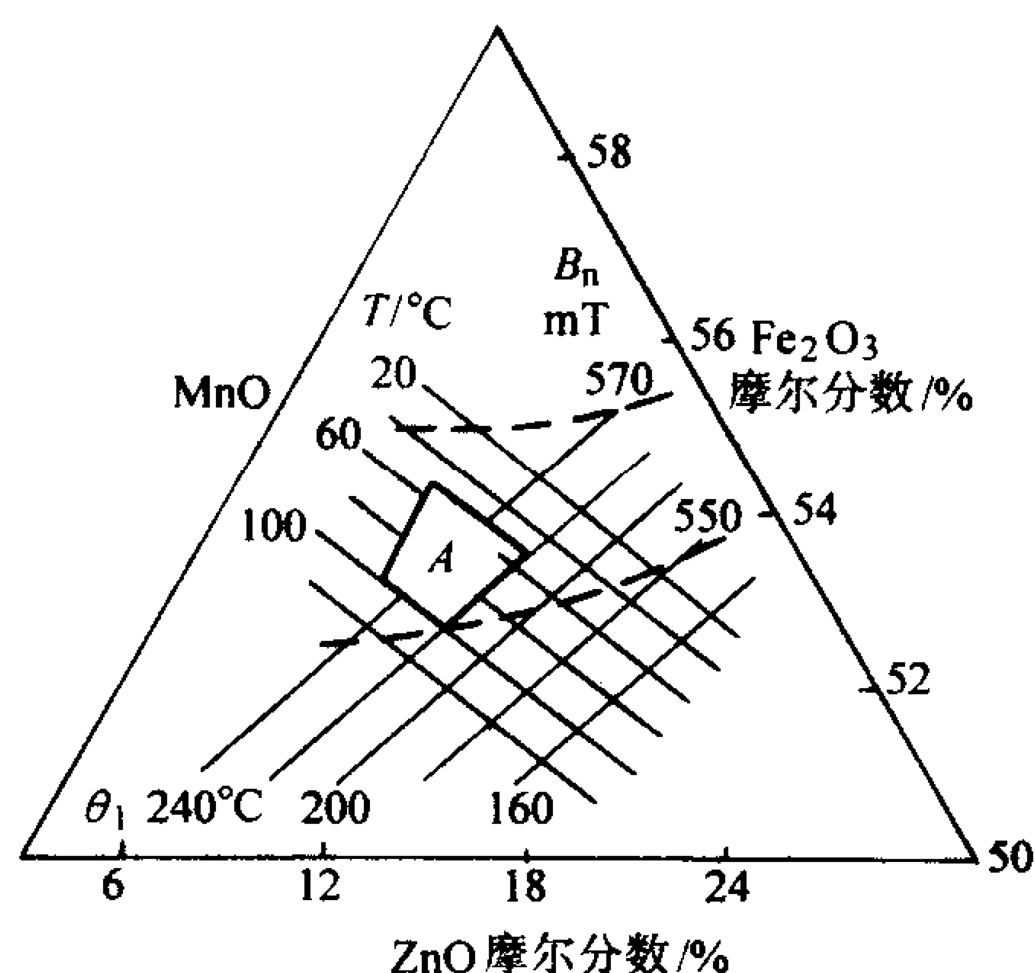


图 3.8-18 高 B_s Mn-Zn 铁氧体的成分范围

低损耗高稳定性材料（也称超优铁氧体）不仅相对损耗、磁滞损耗、减落系数、温度系数都较小，而且也可以耐热、耐机械冲击。图 3.8-19 给出了高纯度无掺杂 Mn-Zn 铁氧体能达到的最佳成分区。

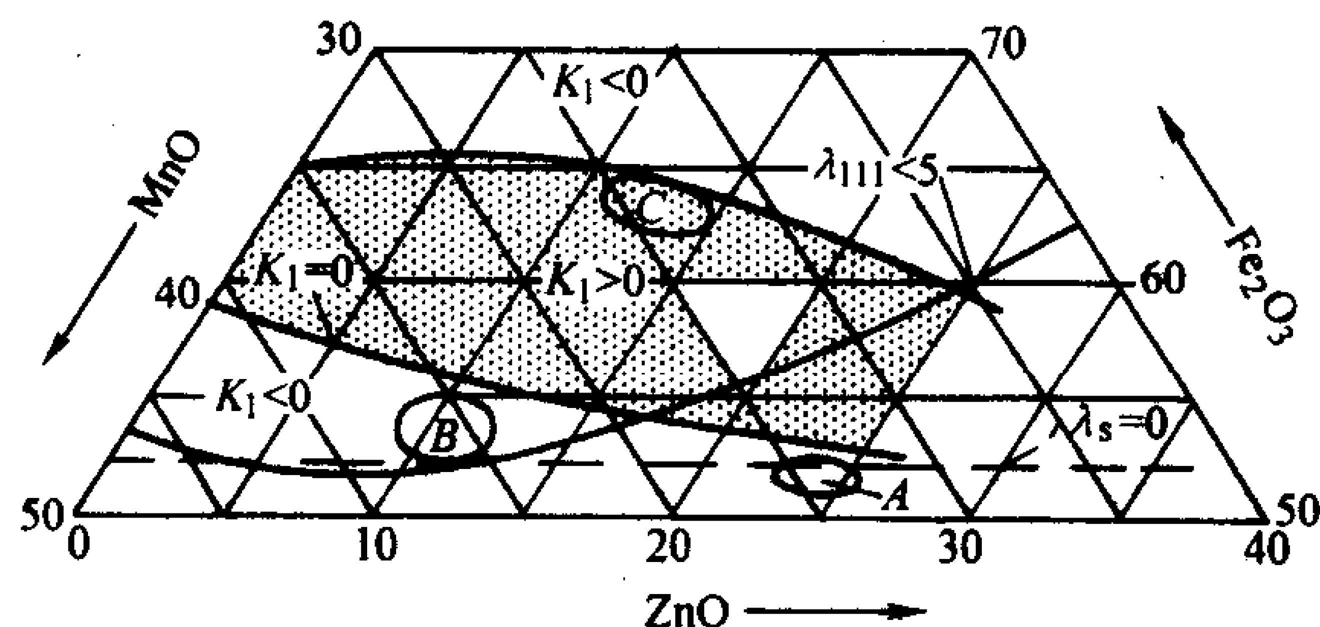


图 3.8-19 高纯度无掺杂 Mn-Zn 铁氧体能达到的最佳成分区

当 Fe_2O_3 在 53% ~ 54% 的范围内，可以生成适量的 Fe^{2+} 补偿 K_1，使温度曲线较为平坦，由于居里温度远高于应用温度，在温度区间不是很大的范围内，可以得到较低的 $\tan\delta/\mu_i$。由于材料对 μ_i 要求不高，可以控制晶粒尺寸在 5 ~ 6 μm，形成均匀完整无气孔的结构。这样当磁化时，材料由于 K_1 趋近于 0，可逆壁移和畴转容易发生，磁滞损耗较低。后效损耗峰由于 Fe 含量较高移向低温。晶界电阻大，导致涡流损耗降低。实验研究超优铁氧体的最优配方在 $(MnO)_{0.36}(ZnO)_{0.10}(Fe_2O_3)_{0.54}$ 附近，各参数与成分的关系如图 3.8-20 所示。为获得良好的性能，通常在成分中还要加入各种添加剂。加入微量 CaO 和 SiO_2，并配以合适的工艺条件，可以降低减落和温度系数，同时晶界电阻率增大及晶粒细化，可使比损耗降低。加入 SnO_2 和 Co_2O_3 可以补偿 K 使 μ_i-T 曲线平坦，改善 $\tan\delta/\mu_i$，还可使 K 趋近于 0，降低磁滞损耗，此外，还能降低晶粒内部的空位数，从而降低减落。有实验者研究，用共沉淀法制备基本配方为 $(MnO)_{0.36}(ZnO)_{0.10}(Fe_2O_3)_{0.54}$ 的 Mn-Zn 铁氧体，加入 0.06%（质量分数）CaO、0.02%（质量分数）SiO_2、0.15%（质量分数）Co_2O_3、2%（质量分数）SnO_2，在 1 180℃的低氧压气氛（含 O_2 0.6%）的 N_2 中烧结，保温 8 h，按一定的氧分压曲线降温，获得了全部性能合格的低损耗、高稳定性铁氧体。

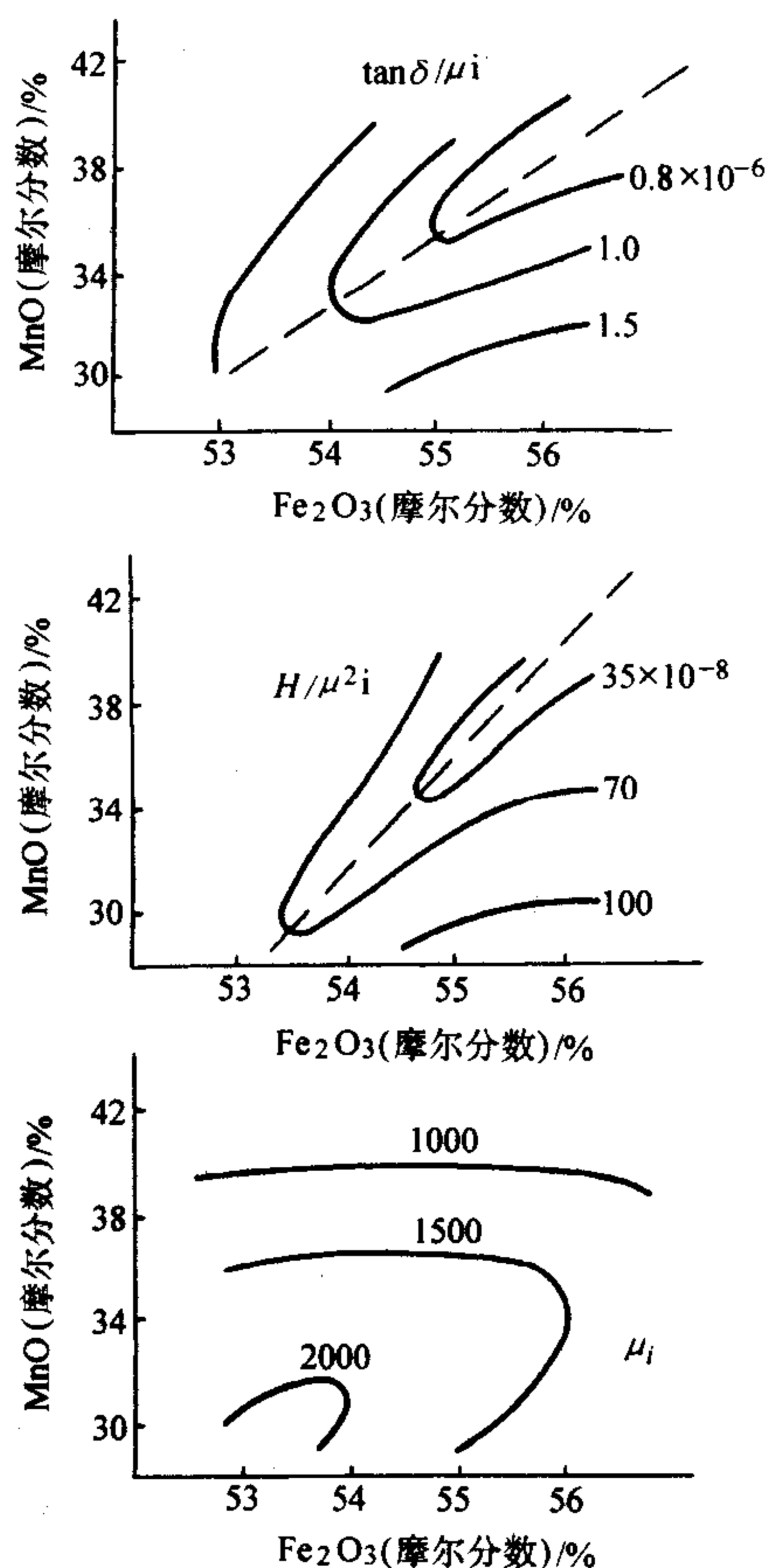


图 3.8-20 超优铁氧体的各参数与成分之间的关系

3.2.2 Mn-Zn 铁氧体的工艺特点

由于 Mn 离子在高温极易变价，因此烧结温度与气氛条件需要严格控制。在铁氧体的制造过程中，Mn 离子可能出现二、三、四几种价态。在 500℃以上时，Mn 离子的转变过程如下：



$$MnO_2 \xrightarrow{550℃} \alpha\text{-}Mn_2O_3 \xrightarrow{970℃} \beta\text{-}Mn_3O_4 \xrightarrow{1160℃} \gamma\text{-}Mn_3O_4 \xrightarrow{1250℃} MnO \tag{3.8-18}$$

Mn-Zn 铁氧体在平衡气氛下才能完全生成，否则将会有氧化或还原，甚至不能生成 Mn-Zn 铁氧体。为了制备具有优异磁性能的 Mn-Zn 铁氧体材料，在生产过程中，要严格控制烧结温度及气氛条件。理想的烧结工艺是在平衡氧分压的条件下进行烧结和降温，但在实际生产过程中，严格地按照平衡氧分压来控制烧结气氛是很难的事情。不过在生产中仍然可以控制烧结工艺，特别是烧结气氛，制备具有不同性能的 Mn-Zn 铁氧体。在工艺上可以采用以下几种烧结方法。

（1）空气烧结

Mn 铁氧体的形成过程中要放出氧的，因此周围气氛中适当的低氧分压有利于锰铁氧体的生成反应。通常烧结炉在高温时相当于氧真空，并且随着温度升高，炉膛内的氧含量降低。若温度高于 1 300℃时，炉膛内的气氛呈现弱还原性，在此温度下空气中烧结，也能形成锰铁氧体。

空气烧结存在的最大问题是锌的高温挥发会造成样品表面成分偏离，微观结构破坏，密度下降，气孔增多，性能下

降。低 μ 材料解决的办法可以在配方中添加一定的助熔剂（如 CuO 等）；高 μ 材料可以在专门设计的匣钵内放置 ZnO 压制件以抑制 Zn 挥发。

（2）真空烧结

对于高 μ、高密度的 Mn-Zn 铁氧体，可以采用真空烧结。一般先将样品置于适当的真空中，在1 200 ～1 300℃烧结一段时间后，升温至 1 250～1 400℃，在平衡气氛中烧结一段时间，最后在真空中冷却。

实验证明，在真空中烧结，700℃就有 $MnFe_2O_4$ 生成了，至 1 000℃时，反应基本完成；而在空气中烧结，900℃以上才有 $MnFe_2O_4$ 生成，直到 1 200℃以上生成反应还未完全。这是由于真空烧结时，周围气压较低，有利于气孔外逸，并且真空烧结会造成结晶缺陷，也有利于烧结反应。

但是仅在真空中烧结，由于周围气氛中氧不足，所得铁氧体往往是非正分的，性能较差。将温度继续升高到1 250 ～1 400℃于平衡气氛中进行烧结时，可以使非正分样品在平衡气氛中得以适当的氧补充达到正分，同时还可以使细晶粒长大，有利于材料性能的提高。

真空烧结存在的问题也是锌的高温挥发问题。一般可以通过表层腐蚀等手段来克服。

（3）二次还原烧结

二次还原烧结与真空烧结类似，就是先将样品在较低的温度下（1 200～1 300℃）略带还原性的气氛中保温一段时间，然后升温到 1 250～1 400℃于具有一定氧含量的气氛中保温一段时间，最后在具有低氧分压的保护气氛中降温。

先在低温、低氧分压条件下烧结，目的是降低 $MnFe_2O_4$ 开始形成时的温度和坯件的致密化，但气氛要控制在不使 FeO 相析出；然后在高温、含有一定氧的条件下烧结，以保证铁氧体组成的正分化，促进晶粒长大；低氧分压保护气氛中冷却是防止已形成的 Mn-Zn 铁氧体被氧化和析出另相。

（4）高压冲氮法

高压充氮烧结法主要是为了防止锌的挥发，主要是由于周围气氛中气压很高，使得锌挥发所需的蒸气压也较高，所以可以防止或减少锌的挥发；另一方面，由于周围气氛中气压很高，它还起一种类似于均衡热压的作用，所以能制取较高密度的铁氧体。

锰锌铁氧体形成以后，若在空气或氧化气氛中缓慢冷却，Mn 离子仍将会被氧化，冷却至室温时就难以保证得到正分的 Mn-Zn 铁氧体。这是由于 Mn-Zn 铁氧体的平衡氧压是温度的函数，当温度下降时，Mn-Zn 铁氧体的平衡氧压也降低，使周围气氛氧压高于内部的氧分压，导致 Mn-Zn 铁氧体吸氧，离子向高价转变，甚至发生相变。因此为了制造性能优异的 Mn-Zn 铁氧体，最好是按其平衡氧压来冷却。

① 真空冷却　此法严格地按照铁氧体的平衡氧压来控制周围气氛中氧分压。当烧结保温结束后，抽真空，同时以一定的速度降温。控制炉内的真空度符合铁氧体各个温度段平衡氧压的要求，高温时氧分压略大，则真空度也低一些，随着温度下降，真空度随着所需氧分压的减小而提高。真空冷却由于操作麻烦，设备比较复杂，生产周期长，只适合生产质量要求高的产品。

② 氮气冷却　其效果与真空冷却相类似，只是为了加快冷却速度，在烧结之后向炉内通入氮气。此法又分为流氮法和固氮法两种。

固氮法是在烧结后（1 200℃左右）抽真空，接着通入氮气，使样品在氮气保护下以一定速度冷却至 250℃以下。此法设备较复杂，不适于连续生产。

流氮冷却法是烧结后不抽真空，直接通入氮气，并按一定速度冷却至 250℃以下。氮气的不断通入，会稀薄炉中的空气，降低氧分压，即炉内的氧分压随着氮气通入的流量大小和时间长短而连续可变，因此，可以实现样品处于较理想的平衡气氛线上冷却。流氮法可以在隧道窑中进行，适于大批量生产，但要求大量高纯度氮气，因而成本较高。

③ 阶梯近似冷却法　此法是分步接近所预定的平衡周围气氛的一种冷却法。从烧结温度到室温，分成若干步，当炉温每降低一步时，改变一次周围气氛中的氧分压。在一次次改变炉内气氛的过程中，使样品一直处于一个吸氧，放氧的动态平衡之中。此法适合制备高质量、高 μ 锰锌铁氧体。

④ 高温淬火法　由锰铁氧体的氧化过程可知，1 050℃左右的温度，Mn 的氧化速度最大，最容易被氧化，因此冷却过程中关键是避开 1 050℃氧化危险的温度区间。高温淬火法是将经过烧结的锰锌铁氧体先冷却至 1 200～1 100℃，然后从高温炉中迅速取出，置于较低的温度或室温，让样品以极快的冷却速度通过 1 050℃左右的温度段。按照淬火介质不同，可分为：真空淬火、空气淬火和氮气淬火等几种。高温淬火生产周期短，适合于大批量连续生产。但由于试样高温下仍然会和空气接触，因此试样难免出现部分被氧化。并且由于冷却速度过快，使样品内应力过大，容易造成产品开裂。

此外，也可以采用过铁配方以及添加助烧剂的方法防止氧化。采用过铁配方时，过量铁在高温下出现 Fe^{2+}，由于铁的第三电离能（31.69 eV）比锰的第三电离能（33.97 eV）低，因此 Fe^{2+} 会优先吸氧被氧化成 Fe^{3+}，从而减少了氧对 Mn^{2+} 的作用。加入适量低熔助烧剂，如 CuO 等，可以防止氧化。因为 CuO 在高温时出现液相，包围住铁氧体晶粒，减少了锰锌铁氧体与氧的接触，同时液相破坏了铁氧体的毛细管，也会减少氧气从外部渗透到试样内部；同时铜在高温时呈现 Cu^{+}，并且铜的第二电离能（20.33 eV）比锰的第三电离能（33.97 eV）低，也会优先吸氧，防止 Mn^{2+} 被氧化。

3.2.3 Ni-Zn 铁氧体

Ni-Zn 铁氧体是目前除 Mn-Zn 铁氧体外另一种大量生产与应用的软磁材料。Ni-Zn 铁氧体的 μ_i 最高可达 5 000 左右，且高频损耗小，是目前生产中最好的高频铁氧体材料，其应用频率范围是 1～300 MHz。Ni-Zn 铁氧体一般分为高频低 μ_i 材料、高频中 μ_i 材料及高频大磁场材料等几类。

（1）Ni-Zn 铁氧体的配方

Ni-Zn 铁氧体是由 NiO-ZnO-Fe_2O_3 为主要原料的复合铁氧体。Fe_2O_3 在 50%～80%才可以形成 Ni-Zn 铁氧体的单相固溶区。图 3.8-21 给出了 Ni-Zn 铁氧体的三角相图，表 3.8-15 具体给出了各个区域的相组成。不同的冷却方式对各相成分所在区域有一定影响。快速冷却时，Ⅳ区明显扩大，而Ⅴ区几乎消失。正分 Ni-Zn 铁氧体一般都位于Ⅳ区。Ni-Zn 铁氧体的大致成分范围是 Fe_2O_3 50%～70%、ZnO5%-40%、NiO5%～40%。具体配方成分则需要根据不同性能要求确定。

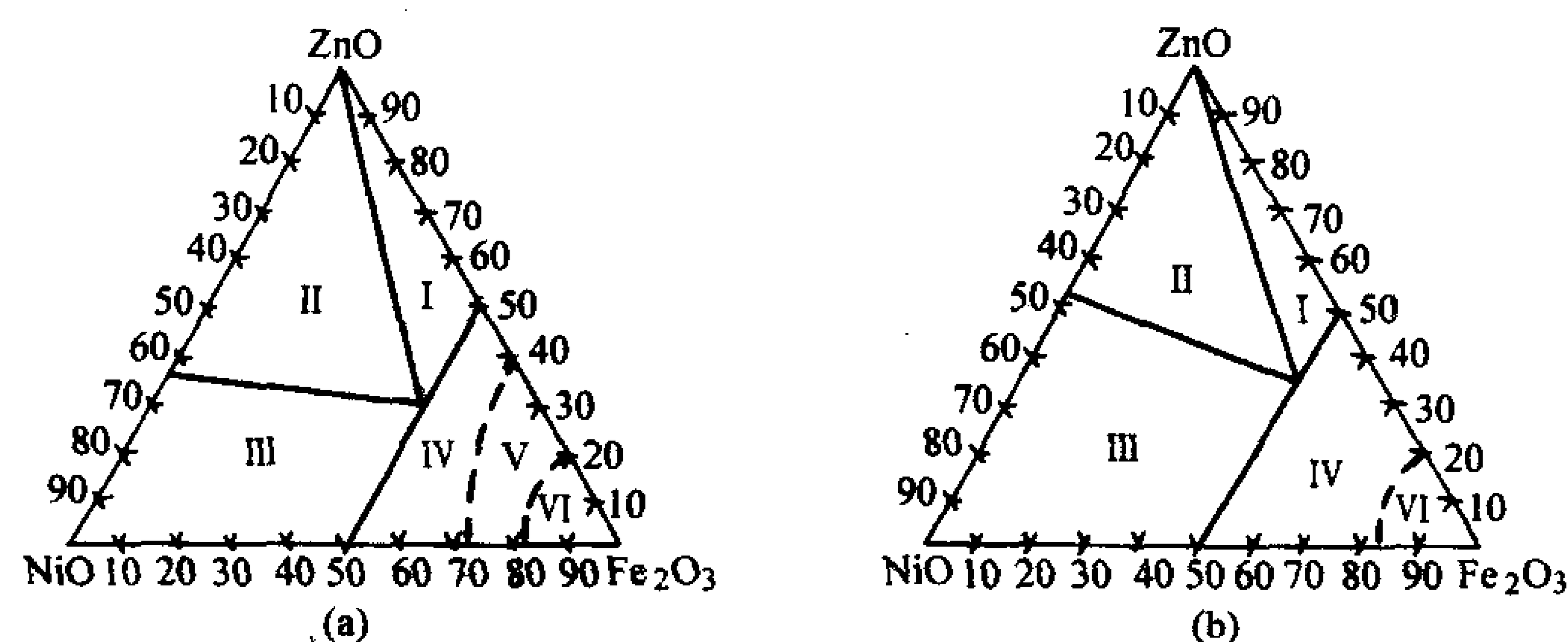


图 3.8-21　Ni-Zn 铁氧体的三角相图

表 3.8-15 $NiO-ZnO-Fe_2O_3$ 系列各个区域的相组成

区域	相数	相的组分		备注
		磁性	非磁性	
Ⅰ	2	$Ni_{1-n}Zn_nFe_2O_4$ 缓冷 $n=0.58\sim1$ 淬火 $n=0.66\sim1$	ZnO	$Fe_2O_3<50\%$ $ZnO>50\%$
Ⅱ	3	$Ni_{1-n}Zn_nFe_2O_4$ 缓冷 $n=0.58$ 淬火 $n=0.66$	ZnO、$Ni_{1-n}Zn_nO$ 缓冷 $n=0.38$ 淬火 $n=0.53$	$Fe_2O_3<50\%$ $NiO>50\%$
Ⅲ	2	$Ni_{1-n}Zn_nFe_2O_4$ 缓冷 $n=0\sim0.58$ 淬火 $n=0\sim0.66$	$Ni_{1-n}Zn_nO$ 缓冷 $n=0\sim0.38$ 淬火 $n=0\sim0.53$	$Fe_2O_3<50\%$ $NiO>50\%$
Ⅳ	1	固溶体 $Ni_{1-n}Zn_nFe_2O_4+\gamma\text{-}Fe_2O_3+Fe_3O_4$ 缓冷、淬火 $n=0\sim1$	—	$Fe_2O_3\geqslant50\%$ NiO，$ZnO\leqslant50\%$
Ⅴ	2	$Ni_{1-n}Zn_nFe_2O_4$ 缓冷 $n=0\sim1$	少量 $\alpha\text{-}Fe_2O_3$	$Fe_2O_3\gg50\%$

高 μ_i 的 Ni-Zn 铁氧体需要提高饱和磁化强度 M_s，同时降低磁晶各向异性常数 K_1、磁致伸缩常数 λ_s 和内应力 σ。随着 Zn 含量增加，材料的 M_s 上升，K_1 和 λ_s 也随之下降。高 μ_i 镍锌铁氧体的最优配方是 NiO 15%、ZnO35%、Fe_2O_3 50%。配合适当的烧结条件，μ_i 可达 5 000 左右。由于高导 Ni-Zn 铁氧体的性能不如高导 Mn-Zn 铁氧体，且价格昂贵，故不常用。

高频 Ni-Zn 铁氧体要相应提高 NiO 含量、降低 ZnO 含量。其配方区大致为 NiO25% ~ 30%、ZnO15% - 20%、Fe_2O_3 50%。配方中 Zn 含量随着所需 μ_i 值上升而提高，低 μ_i 材料的 Zn 含量较少，中 μ_i 材料中的 Zn 含量较高。低 μ_i 材料的应用频率 20 ~ 300 MHz，主要用于高频电感磁芯及短波天线。中 μ_i 材料的应用频率为 30 MHz 以下，主要用于中高频电感磁芯、滤波电感磁芯、脉冲变压器磁芯。在高频 Ni-Zn 铁氧体中，一般不采用缺铁配方来提高品质因数，而采用过铁配方并添加少量 CoO 可以冻结畴壁，提高品质因数及截止频率。这是由于过量的 Fe_2O_3 在高温生成 Fe_3O_4，降温时氧化为 $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ 固溶于 Ni-Zn 铁氧体中，在 B 出现空位，Co^{2+} 可以经空位扩散。从居里温度以上冷却下来，在将低于居里温度时，Co^{2+} 严格磁畴自发磁化方向有序扩散，形成了局域感生单轴各向异性，冻结了畴壁。当磁场较小时，畴壁在能谷内可逆移动，损耗很小。此外，还常加入少量的 CuO、PbO 作助烧剂；加入少量的 Nb_2O_5、ZrO_2 抑制晶粒长大，细化晶粒；加入 $MnCO_3$、$BaCO_3$ 改善高频特性和温度特性。

高频大磁场 Ni-Zn 铁氧体材料工作在高频大磁场下，要求损耗低，既能承受高功率，又能稳定传递高频信号。此类材料主要用于大功率通讯装置的调谐磁芯、跟踪接收机高功率变压器、电视接收机的输出变压器及质子同步加速器的空腔谐振器等。这些应用条件要求材料具有高频率、低损耗及大磁场的特性，通过工艺控制和掺杂改性、细化晶粒提高密度，电阻率和饱和磁化强度，是制备高频大磁场铁氧体的必要条件。高频大磁场下的损耗主要由不可逆壁移产生的磁滞损耗突增，使损耗加大，发热剧增。高频大磁场 Ni-Zn 铁氧体通常掺杂 Co^{2+} 冻结畴壁，使不可逆壁移所需的磁场即材料次损耗突增的临界磁场 h_c 越高越好。由于可以利用巨明伐效应通过 Co^{2+} 扩散引起感生单轴各向异性，过铁、缺铁配方都可以提高 h_c。但是采用过铁配方，当 $H>>h_c$ 后，巨明伐效应消失，不能复原。这样材料不能经受强磁场的冲击和干扰，为保险起见，不能应用。而在采用缺铁配方的材料内，除 Co^{2+} 外，还有 Co^{3+}，$Co^{2+}\Leftrightarrow Co^{3+}+e^-$ 的扩散在室温下也能进行，由此引起的畴壁冻结也可以在0.1 s内完成。如果外加大磁场使畴壁离开能谷内的稳定位置，也会在 0.1 s 内使畴壁再次稳定。故高频大磁场材料一般采用缺铁配方的 Ni-Zn-Co 铁氧体。有研究表明，在缺铁的 Ni-Zn 铁氧体 $(NiO)_{0.19}$ $(ZnO)_{0.33}$ $(Fe_2O_3)_{0.99}$ 中加入少量的 Co_2O_3，在 1 200 ~ 1 250℃氧气中烧结，由于控制了 Fe^{2+} 的含量，使材料电阻率高于 $10^7\ \Omega\cdot cm$，$\mu Q=2\ 000$，$\mu Qf=7\times10^{10}$，此材料可以用于质子同步加速器磁芯。

(2) Ni-Zn 铁氧体的工艺特点

Ni-Zn 铁氧体由于 Ni^{2+} 不存在氧化的问题，所以其生产工艺比 Mn-Zn 铁氧体简单得多。Ni 的常温氧化物为 Ni_2O_3，升温至 600℃后脱氧形成 NiO，NiO 在高温稳定。之后生成的 Ni-Zn 铁氧体中 Ni 也不易变价，可以在氧气或空气中烧结，并缓慢冷却，这使生产工艺简化不少。这也起到了防止 Fe^{2+} 的生成、提高电阻率、降低高频下的涡流损耗作用。此外，Ni-Zn 铁氧体烧结后容易生成小晶粒，呈多孔结构。由于 Ni-Zn 铁氧体的 K_1 较大，气孔相对磁导率的降低作用不明显。同时，内部密布的小气孔可使畴壁共振得以避免，有利于高频应用。为满足 Ni-Zn 铁氧体的不同应用，其工艺过程各有特点。

高频 Ni-Zn 铁氧体为了避免高频损耗，晶粒不宜生长过大，所以烧结温度应控制较低，在 1 100 ~ 1 200℃左右，需要在配方中加入少量低熔助烧剂，如 CuO、PbO、V_2O_5 等。

高频大磁场下的损耗主要由不可逆壁移产生的磁滞损耗突增引起，为降低损耗，通常在配方中掺杂 Co^{2+} 冻结畴壁，使不可逆壁移所需的磁场 h_c 越高越好。此外还需要通过掺杂减小晶粒尺寸，提高密度，提高电阻率。要使高频大磁场 Ni-Zn-Co 铁氧体具有更大的 h_c，一方面可以使用缺铁配方，加入助烧剂及 Zr^{4+}、Nb^{3+}、V^{5+} 等有细化晶粒作用的添加剂，使烧结温度低于预烧温度，控制晶粒生长。另一方面，可以适当增长球磨时间，细化粉末，并在升温至最高烧结温度前进行一次预保温，使晶粒均匀生长。

(3) 片式电感用 Ni-Zn-Cu 铁氧体

目前，电子产品一直在向微型、轻量、薄型、多功能和高可靠方向发展。表面贴装技术已成为业界的主流技术，与

此对应，片式表面贴装元件已经成为主要的电子元件产品。与传统的电感类元件不同，多层片式电感（MLCI）需要铁氧体层与银电极交叠印刷、共烧而成。要与银电极共烧就要求铁氧体的烧结温度低于900℃，但是Ni-Zn铁氧体的烧结温度一般都在1 200℃左右，难以满足制造MLCI的要求。而采用助烧剂降低烧结温度，往往会对磁性能产生不良的影响，烧结温度也很难降到900℃。采用CuO部分替代NiO，相当数量CuO作为化学成分进入Ni-Zn铁氧体，形成Ni-Zn-Cu铁氧体固溶体，再加入适量的助烧剂，烧结温度即可降到900℃以下，满足了制造MLCI的要求。Ni-Zn-Cu铁氧体是目前最成熟的片式电感用软磁材料，已经被用于大批量生产各种片式电感类元件。

还有研究者报道，可采用一种新型的溶胶-凝胶法制备铁氧体纳米粉体，所得的铁氧体微粉尺寸在20～50 nm。对于Ni-Zn-Cu体系，所制备的微粉在无助烧剂和低Cu含量的条件下即可在900℃以下烧成具有优异显微结构的铁氧体瓷体，且材料的磁导率较传统方法制备样品显著提高。经显微结构分析，用此方法制备的铁氧体瓷体晶粒细小均匀，平均晶粒尺寸1～2 μm，有利于进一步提高材料的电阻率等其他电磁性能。

3.2.4 Mg-Zn铁氧体

Mg-Zn铁氧体的M_s和θ_f均较低，不宜作高μ_i材料。其低频特性比Mn-Zn铁氧体差，高频特性比Ni-Zn铁氧体差。但因其不含贵金属，在频率低于30 MHz的情况下，用它来代替昂贵的Ni-Zn材料，仍能获得较好的磁性能。目前常用的Mg-Zn材料可以制成中短波磁性天线或电视机内的偏转磁芯。

常用的Mg-Zn铁氧体由于要获得较高的Q值，通常采用过铁配方。基本成分配方：$Fe_2O_3$57%～59%（摩尔分数）、ZnO15%～19%（摩尔分数）、MgO22%～28%（摩尔分数）。在实际生产中通常还加入少量的Co_2O_3［0.5%（质量分数）］、$BaCO_3$或$SrCO_3$［0.3%（质量分数）］提高截止频率，加入少量的$MnCO_3$［0.3%（质量分数）］或TiO_2［0.2～0.3%（质量分数）］降低损耗。为降低材料的烧结温度，常采用V_2O_5或CuO为助烧剂。

Mg-Zn铁氧体的烧结工艺比较简单，可以在空气中直接烧结。为提高材料的μ_i值，要避免Fe_3O_4在降温过程中转变为α-Fe_2O_3，需要采用高温淬火，同时在材料的居里温度以上回火并缓慢冷却至室温，以提高产品的Q值。

有研究表明，以CuO作为成分部分取代MgO，形成的Mg-Zn-Cu铁氧体材料能够在900℃以下烧结，可以满足片式电感元件的工艺要求，该材料在高频显示出优异的磁性能。与相应的Ni-Zn-Cu铁氧体相比，其具有较高的磁导率和品质因数，可以成为一种具有良好应用前景的片式电感材料。

3.2.5 Li-Zn铁氧体

Li-Zn铁氧体的分子式可以写成$Li_{0.5x}Zn_{1-x}Fe_{2+0.5x}O_4$，它具有高居里温度、高$M_s$、低$K_1$等良好的磁性能，是一种应用于高频范围（10～100 MHz）内的软磁铁氧体材料。与Ni铁氧体$NiFe_2O_4$相比，Li铁氧体$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$的自然共振频率更高，更有利于在高频范围内应用。另外，锂铁氧体的磁致伸缩系数较小，由此造成的损耗也相应较小。在所用铁氧体中，锂铁氧体的居里温度最高，为670℃，可以依此制备具有高温度稳定性的软磁材料。

由于Li_2O在1 150℃会分解，而且Li铁氧体中的氧离子在1 100℃左右易分解使晶粒脱氧生成大量的Fe^{2+}，使电阻率急剧下降，所以Li-Zn铁氧体需要在1 100℃以下烧结，最好还要在氧气气氛中进行。烧结温度越低，磁导率越低，品质因数越高。但如果化学反应不充分，材料的磁性能就不能充分发挥，使其性能可能劣于Ni-Zn铁氧体。

由于Li系铁氧体具有烧结温度低的优点，与制造低温烧结片式电感的条件相符，有潜力作为片式电感用软磁材料。通过适量掺杂助烧剂，可有效实现900℃以下低温烧结Li-Zn铁氧体。有报道通过Bi_2O_3的掺杂，可在900℃以下成功烧结$Li_{0.5-y}Zn_yFe_{2.5}O_4\cdot0.01Bi_2O_3$、$Li_{0.5-z}Co_zFe_{2.5}O_4\cdot0.01Bi_2O_3$铁氧体材料，在实现低温烧结的同时，也有效地解决了材料中Li的挥发问题。低温烧成的Li铁氧体的起始磁导率在35左右，截止频率为48 MHz左右，通过Zn和Co的原子替代改性，可分别起到提高磁导率和截止频率的作用。

据报道，还有研究者开发了一种新颖的溶胶-凝胶自燃烧合成技术，利用该项技术可直接合成具有尖晶石结构的$Li_{0.5(0.4+x)}Zn_{0.6}Ti_xFe_{(2.2-1.5x)}O_4$系铁氧体纳米粉末，成功实现了不掺加助烧剂Li-Zn-Ti铁氧体的低温烧结。该铁氧体烧结体具有均匀的细晶显微结构特征，磁性能优良，而且发现钛含量明显影响材料的初始磁导率。

3.3 平面六角铁氧体

随着无线电、微波及PC技术的迅速发展，电子电路的应用频率越来越高，人们迫切需要可以应用于甚高频、超高频段，并且具有低损耗的软磁铁氧体材料。这就要求材料的截止频率要超过GHz，但是目前常用高频的Ni-Zn系铁氧体属于尖晶石结构，最高应用频率受自然共振的限制，最高仅几百兆赫，其具体关系可由Snoek公式决定，无法应用于甚高频、超高频段。而平面六角铁氧体具有两个相互垂直的磁晶各向异性场，它的自然共振频率要比尖晶石铁氧体高一个数量级，因此非常有利于其向超高频方向发展。

平面六角铁氧体的自然共振频率f_r与各向异性场H_θ（平行于六角晶轴的有效磁晶场）和H_ϕ（垂直于六角晶轴的平面内的有效磁晶场）几何平均值成正比，它们之间的关系见式（3.8-19）：

$$f_r = \frac{\gamma}{2\pi}\sqrt{H_\phi H_\theta} \tag{3.8-19}$$

一般H_ϕ的大小与尖晶石铁氧体的H_k相近，而H_θ又比H_k大两个数量级。因此，平面六角晶系铁氧体的自然共振频率要比尖晶石铁氧体高一个数量级，这正是平面六角铁氧体可以作为甚高频、超高频材料的依据。

Co_2Z是目前研究较多的一种平面六角软磁铁氧体，在甚高频段应用时，其具有高起始磁导率（15左右）、高品质因数、高截止频率（1 GHz以上）等优良的磁性能，是一种理想的应用于甚高频段的软磁材料。Co_2Z由于结构与组成非常复杂，其成相温度很高，一般在1 250℃以上，且在合成过程中常有Co_2Y等杂相伴生，很难形成单一、稳定的相。同时，Co_2Z的烧结温度也很高（1 300℃左右），不易实现低温烧结。有报道采用Ir^-和Co^{2+}联合取代Co_2Z中的Fe^{3+}，所得的$Ba_3Co_{2.01}Ir_{0.01}Fe_{23.98}O_{41}$在甚高频具有很高的$\mu Q$，在1 GHz下的$\mu Q$可达250。为了适应新型片式电感元件的需要，有研究者通过离子取代配合低温助烧剂成功将Co_2Z的烧结温度降低到900℃以下，满足了与贱金属内电极低温共烧的工艺要求。还有研究者采用溶胶-凝胶自燃烧法制备出高活性的纳米粉料，仅需少量助烧剂就可以实现Co_2Z的低温烧结。所制备的低烧铁氧体具有截止频率高（1.5 GHz以上）、磁导率高（2～8）、损耗小、稳定性好的特点。目前以Co_2Z为材料采用低烧工艺制备的甚高频用片式电感已经开始投入生产。

Y型平面六角铁氧体是另外一种在甚高频段具有优异磁性能的软磁铁氧体。其结构相对简单，成相温度较低（1 100℃左右），易于形成单一稳定的相，工艺稳定性好，其烧结温度也比Z型铁氧体要低。Zn_2Y的饱和磁化强度高，损耗低，被认为是一种理想的超高频磁性材料，但由于居里

温度很低，温度稳定性差，很难在工程中实际应用。而 Co_2Y 磁晶各向异性很强，截止频率很高（高于 Co_2Z 的截止频率），而且甚高频段损耗很小，但其磁导率较低，仅2左右。有人研究采用Zn、Cu联合取代的 Co_2Y 可以在大范围内调节材料的磁导率（2~25），这使材料在具有高磁导率的同时，居里温度也比 Zn_2Y 大大提高，使之可以在工程中实际应用。所得材料的烧结温度也大大降低，仅需微量助烧剂就可以实现900℃以下低温烧结。同时有研究者也采用溶胶-凝胶自燃烧法制备出纳米粉体，可以不添加助烧剂实现低温烧结。此外，有研究者指出采用缺铁配方可以提高材料的电阻率，同时由于空位促进烧结，烧结温度同时也有所降低，这也有利于优化材料的性能。

平面六角铁氧体本身具有平面各向异性，在从优平面内磁化时，磁导率非常高，而外场 H 与六角晶轴相重合的晶粒的磁导率则相当低，仅为1.3左右，而气孔的磁导率为1。采用一般工艺制备的平面六角软磁铁氧体多晶材料为各向同性，使得平面六角铁氧体的平面各向异性特点没能发挥作用，即使材料密度等于理论密度，材料内部也相当于存在30%的气孔，材料的磁导率因此大大降低。采用特殊工艺，在成形过程中可以使用旋转磁场处理，可以使烧结后的材料呈各向异性，这样就可以大幅提高材料的磁导率。表3.8-16对比了两种工艺制备样品的性能差异。此外，还可以使用各向同性的钡铁氧体粉末与比例适当的CoO、ZnO、Fe_2O_3 等混合后在磁场下成形。烧结中定向排列的钡铁氧体与其他成分发生化学反应，直接生成各向异性的平面六角软磁铁氧体材料。

表3.8-16 旋转磁场对 Co_2Z 性能的影响

频率/MHz	μ_i		$\tan\delta$		μQ	
	未加	加	未加	加	未加	加
800	4.8	7.0	0.042	0.029	115	241
1 000	5.0	7.2	0.04	0.049	125	147
1 500	5.1	7.3	0.059	0.055	87	133
2 000	5.6	8.4	0.072	0.095	78	88

4 硬磁铁氧体材料

永磁材料是指材料在磁化过程中，其剩余磁感应强度 B_r 和矫顽场 H_c 都较强的一类材料。其中最首要的特征是永磁材料具有较高的矫顽场 H_c，与一般的软磁材料相比，要大 10^5 倍以上。另外还要求有较大的最大磁能积 $(BH)_{max}$，这一指标表征了材料存储磁能的能力。永磁材料最普遍的工程应用是在一特定的空间内建立足够强的磁场，“永磁”的含义是指能经得起内外磁场的退磁化作用。

4.1 硬磁铁氧体的基本性能要求

从应用的要求来看，硬磁铁氧体材料的性能要求一般包括剩余磁感应强度 B_r、矫顽磁场 H_c 和最大磁能积 $(BH)_{max}$。

(1) 剩余磁感应强度 B_r

剩余磁感应强度 B_r 是指除去外磁场后，材料在封闭磁路中所保留的磁感应强度。剩余磁感应强度 B_r 一部分取决于饱和磁化强度 M_s，另一部分则取决于除去磁场后磁畴结构发展引起磁化矢量畸变的程度。作为永磁应用的铁氧体，一般要求具有较大的剩磁 B_r。六角铁氧体具有较高的矫顽磁场 H_c，是常用的永磁材料，但因为六角铁氧体的磁化来源于铁磁耦合，且晶格中非磁性离子（Ba，Sr，O）占的比例较大，因此该类铁氧体的饱和磁化强度 M_s 和剩磁 B_r 都不是很高。但六角铁氧体具有单轴各向异性，可以通过使易磁化方向（c 轴）择优取向的途径提高剩磁 B_r。通常在陶瓷成形过程中施加一足够强的外磁场，使烧结晶粒择优取向，如图3.8-22所示，图3.8-23为取向钡铁氧体和各向同性铁氧体的去磁化曲线比较，显示取向后磁感应强度显著提高。

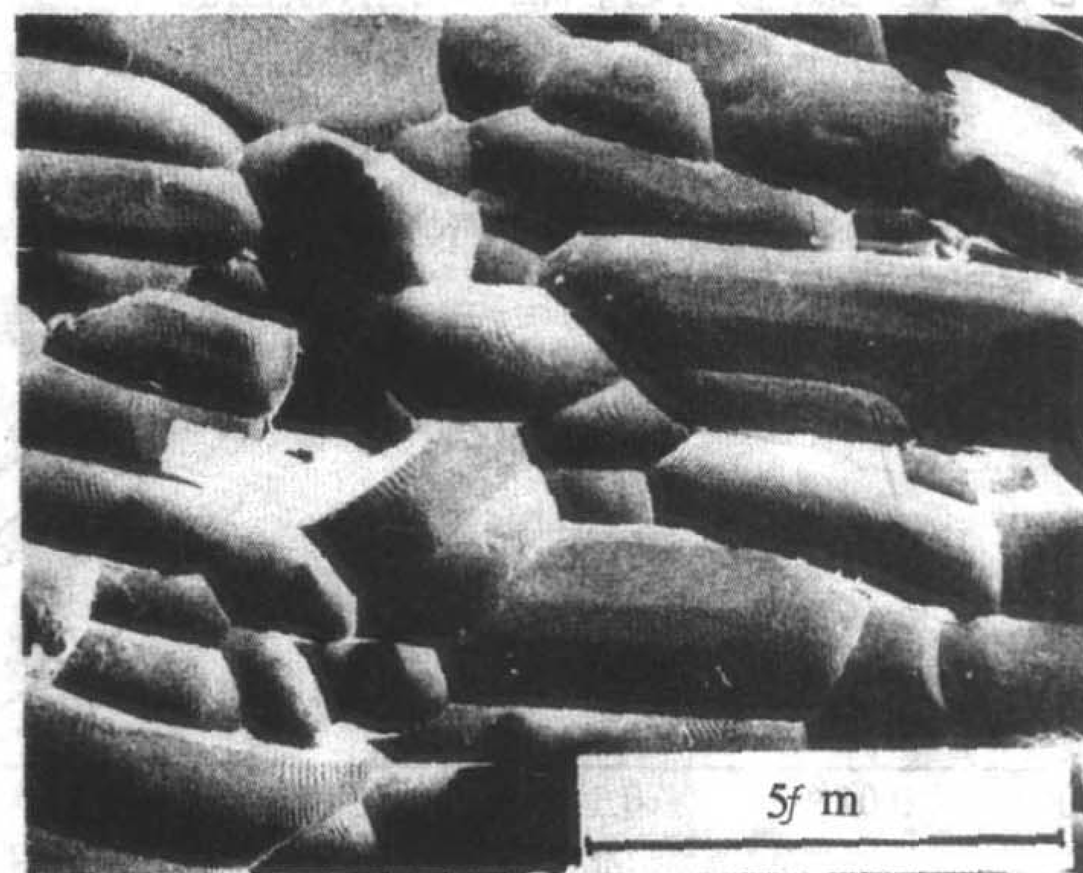


图3.8-22 取向Ba铁氧体的显微结构

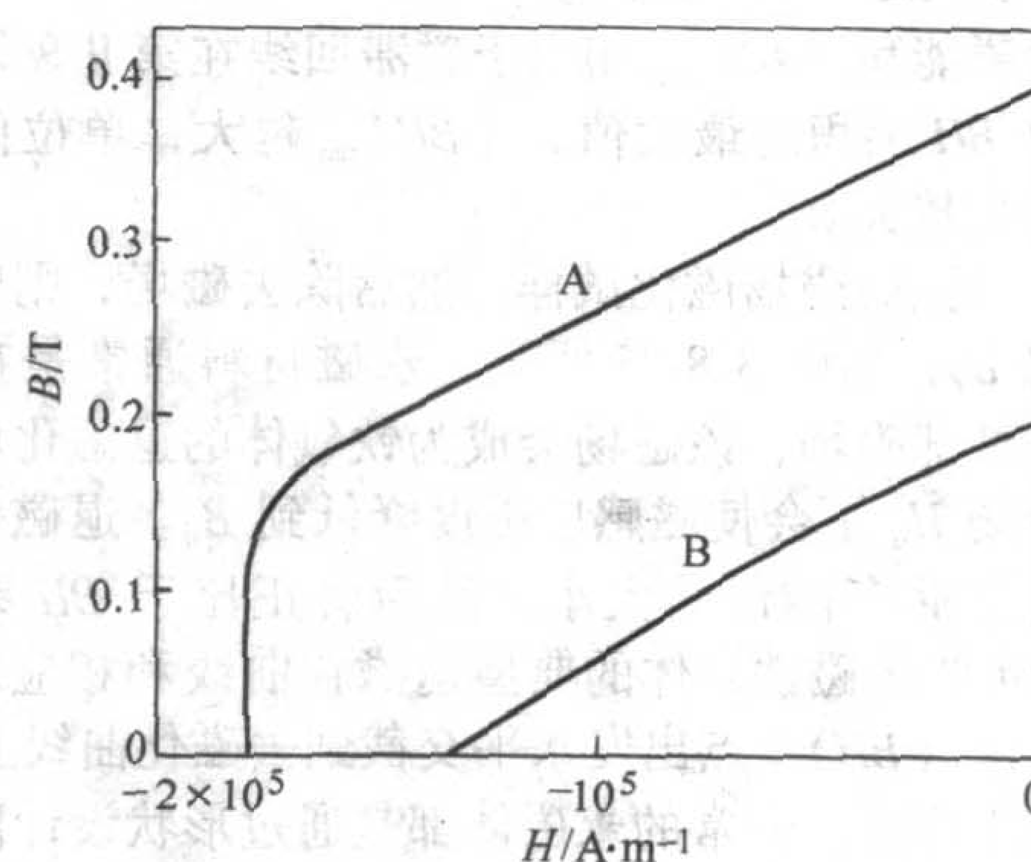


图3.8-23 钡铁氧体去磁化曲线
A—取向；B—未取向

(2) 矫顽场 H_c

矫顽场 H_c 的大小反映了材料抵抗退磁作用的能力，因此永磁材料要求具有大的矫顽场 H_c。六角铁氧体具有高的磁晶各向异性场，约为1 400 kA/m，因此六角铁氧体有高的矫顽场 H_c。因为小的磁场就会引起畴壁移动，实际上得到的矫顽场 H_c 远比理论值低。

铁氧体的磁化机制包括壁移和畴转两种，一般说来，如果矫顽场是由壁移机制决定的，则畴壁在不可逆运动过程中受到阻力的大小便是矫顽力的量度，由畴移受阻所引起的矫顽力往往并不很高，通常相当于软磁材料的情况。

同样地，如果永磁材料的磁化是由畴转过程决定的，则磁畴在不可逆转动过程中受到的阻力的大小就是矫顽力的量度。这种阻力来自各种各向异性（包括磁晶、应力和形状等三种）。如果永磁材料具有较大的各向异性，而且又只有畴转过程发生作用，就可以具有较大的矫顽力。要得到只有畴转过程而没有壁移过程的条件，是使材料中每个晶粒都保持单个磁畴（单畴）的状态。这样，在这些单畴颗粒中既然没有畴壁的存在，也就消除了壁移过程。目前绝大多数的高矫顽力永磁材料，都是通过形成单畴后的畴转过程来获得特别高的矫顽力的。

单畴状态的获得要求材料是由具有单畴的颗粒组成。这些单畴颗粒可以是在大块材料中脱溶产生的，也可以是直接由单畴的颗粒压结起来的。单畴理论的要点是：当晶体较大时，没有磁畴结构的总能量要比具有磁畴结构的总能量大，因而前一种结构不会是稳定的状态；而当晶体减小到一定程

度以后，没有磁畴结构的总能量将比具有磁畴结构的总能量小，因而没有磁畴结构的单畴状态便变为稳定的状态了。两种结构的能量相等时正是出现单畴的临界情况。

图 3.8-24 表示几种铁氧体的矫顽场 H_c 随晶粒尺寸的变化，可见 H_c 表现出明显的颗粒尺寸依赖性。

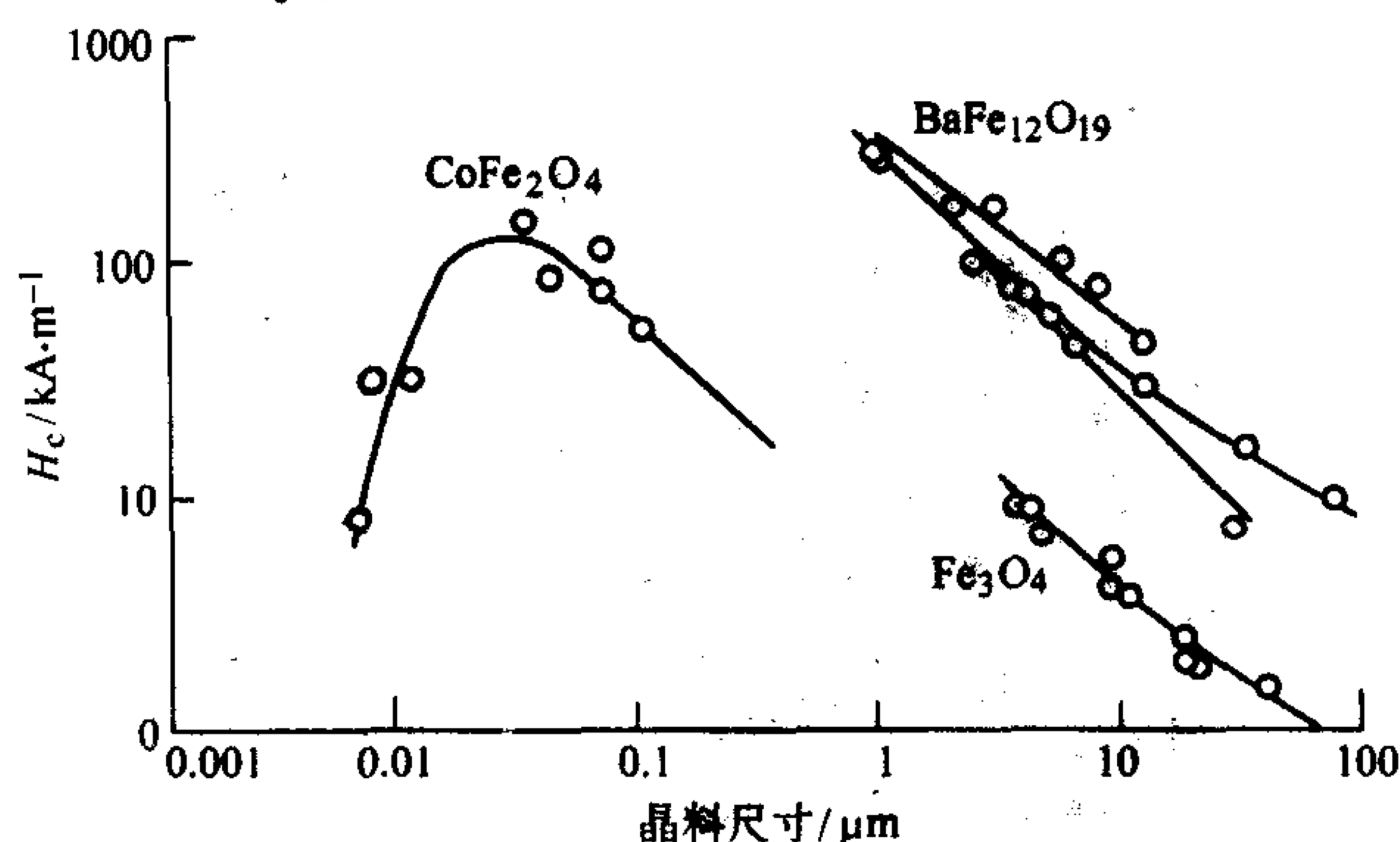


图 3.8-24 几种铁氧体的矫顽场 H_c 随晶粒尺寸的变化

(3) 最大磁能积 $(BH)_{max}$

最大磁能积 $(BH)_{max}$ 相当于磁滞回线在第Ⅱ象限（退磁曲线）内 BH 乘积的最大值，$(BH)_{max}$ 越大，单位体积中储存的磁能也越大。

当作用强的磁场磁化试样，然后除去磁场，则磁感应强度降低到 B_r，如图 3.8-25 所示。永磁材料通常是在开路状态下建立外部磁场，该磁场会成为铁氧体的退磁化场，结果在退磁化场 H_d 下会使磁感应强度降低到 B_d。退磁化曲线的形状决定了储存能量的大小，而后者正比于 BH 乘积，图 3.8-26 所示为硬磁铁氧体的典型退磁化曲线和相应的 BH 乘积曲线，由 $(BH)_{max}$ 点出发水平交截到去磁化曲线上的 P 点则为最佳工作点。通常的永磁体都是通过形状设计使其工作在 P 点附近，以便获得最大的磁能积。

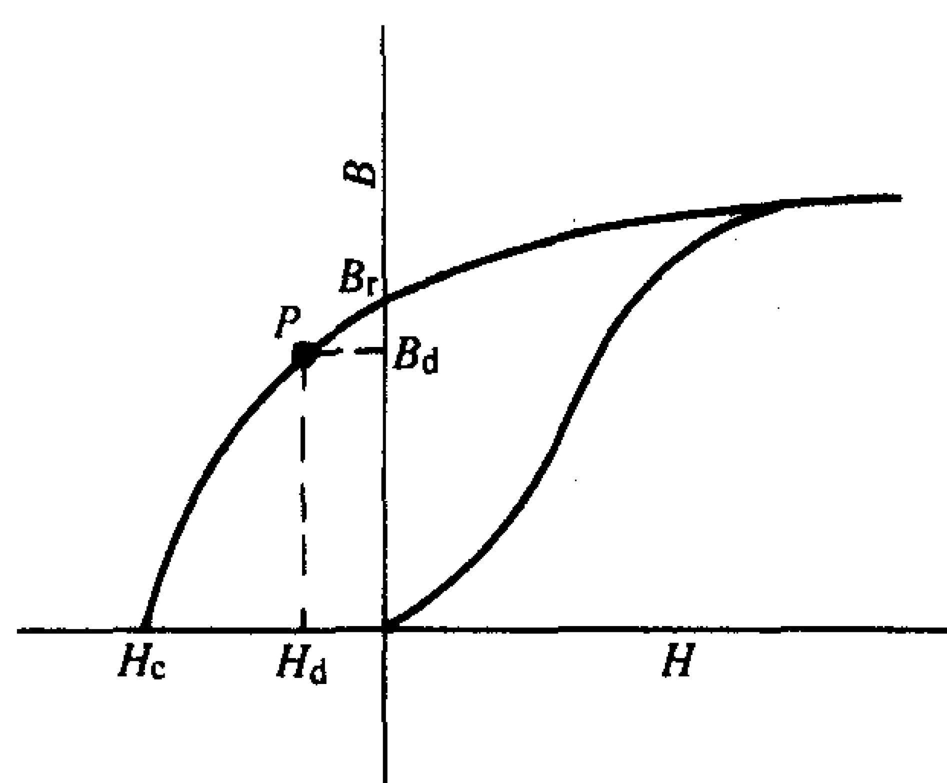


图 3.8-25 硬磁铁氧体的磁化过程

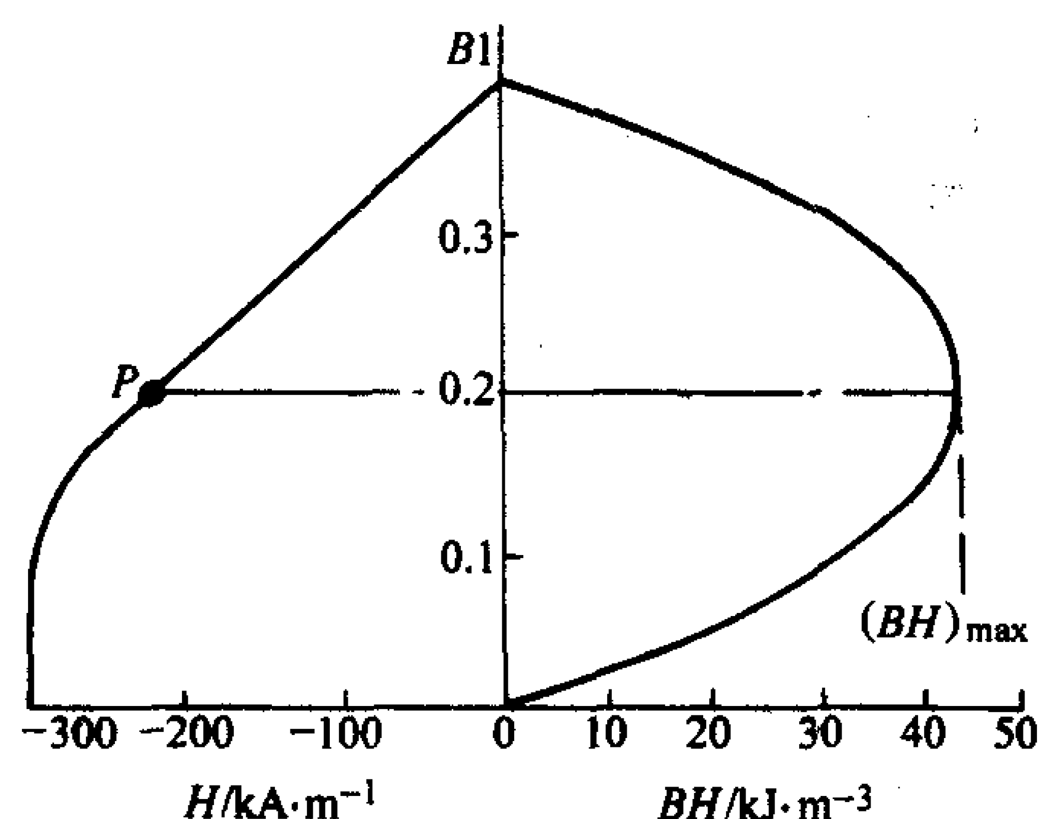


图 3.8-26 硬磁铁氧体的典型退磁化曲线和 BH 乘积曲线

一些永磁铁氧体的 B_r、H_c 和 $(BH)_{max}$ 列入表 3.8-17。

表 3.8-17 一些永磁铁氧体的 B_r、H_c 和 $(BH)_{max}$

铁氧体	B_r/T	H_c/kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$/kJ·m^{-3}
Ba-M（各向同性）	0.225	147	9.55
Ba-M（各向异性）	0.360	230	24.7
Sr-M（各向异性）	0.343	265	23.1
Fe^{2+}-W	0.470	167	34.2

4.2 常用永磁铁氧体材料及其工艺

目前，最有实用价值的永磁铁氧体仍为主轴型六角晶系铁氧体。其中钡铁氧体 $BaFe_{12}O_{19}$ 和 $SrFe_{12}O_{19}$ 是应用最广泛、产量最大的一类永磁铁氧体材料，另外可添加 Al、Si、Mn、Ca 等元素来改善材料的磁性能。

4.2.1 各向同性钡铁氧体

在室温下，钡铁氧体的磁晶各向异性常数 $K_1=3.3\times10^5$ J/m^3。由于 K_1 高，制得的单畴颗粒矫顽力也较高，是一种良好的永磁材料。

(1) BaO 与 Fe_2O_3 的配比

按照正分钡铁氧体的配料，BaO 和 Fe_2O_3 的摩尔数比应为 1:6，而实际上 Fe_2O_3/BaO < 6。这是因为：①在这样的配方中，往往会在晶界处呈现第二相 BaO，因而有利于阻止晶粒长大，形成单畴；②采用这种配方时，由于铁离子空位以及过剩 Ba 离子扩散，从而晶粒生长好，密度迅速上升，能获得较高的 M_s 和 B_r；③补偿球磨时，铁的加入以及烧结过程中碱土氧化物的挥发；④如果 Fe_2O_3 原料中含有较多的 S 元素，则 BaO 会与 S 在较低的温度下生成 $BaSO_4$，从而需要更多的 BaO。

另外，在实际生产中，一般使用 $BaCO_3$ 代替 BaO。$BaCO_3$ 在 900～1 000℃下分解为 BaO 和 CO_2，这样分解的 BaO 活性好，有利于固相反应。

(2) 钡铁氧体的烧结温度与添加剂

正确选择烧结温度是钡铁氧体生产中的一个关键。一般来说，不能通过单纯提高烧结温度的方法来获得高的剩磁 B_r。因为较高的烧结温度使晶粒长大，使晶粒超过临界直径（约 1 μm），从而因出现畴结构而导致矫顽力大大下降。所以钡铁氧体的烧结温度一般低于其他铁氧体，仅为1 100～1 200℃。为了提高密度而又不降低矫顽力，可以采取高温预烧和二次球磨、短时间多次高温烧结等措施。

另外，在钡铁氧体中加入助熔剂或矿化剂，也能使材料在较低的温度下烧成而具有高密度。常用的添加剂有 Bi_2O_3、As_2O_3、PbO、SiO_2、Al_2O_3、CaO 等，并且有些添加剂还能抑制大晶粒的生长，因此添加这些添加剂既能提高剩磁 B_r，又能提高矫顽力 H_c。

4.2.2 各向异性钡铁氧体

为了提高剩磁 B_r，往往采用各种方法制造各向异性钡铁氧体。如果在钡铁氧体烧结过程中，使各晶粒易磁化方向都沿着主轴方向排列一致，那么在去磁的时候，各晶粒的磁矩仍将保留在这个方向。因此剩磁 B_r 比各向同性钡铁氧体将近大 1 倍。磁能积比各向同性铁氧体要大 3～4 倍。

由于钡铁氧体的各个晶粒具有单轴磁各向异性的特点，所以，若对钡铁氧体的粉末加一足够强的外磁场，则颗粒的易磁化轴必然要转向与外磁场一致的方向，从而得到各向异性。为使铁氧体微粉能在磁场中成形，必须满足以下条件：①粉末必须具有铁磁性；②铁磁性粉末的每一个颗粒必须是一个单晶单畴；③单畴颗粒能自由转动。所以，制备各向异性钡铁氧体的基本材料必须是已经烧结好的各向同性钡铁氧

体，并把它粉碎成单畴临界尺寸以下的小颗粒。磁场取向成形的方法有湿法和干法两种。

湿法成形是将二次球磨后的浆料直接置于模具中，加压力成形时，同时施加一定的强磁场，使单畴颗粒定向排列。在压力成形的同时用机械泵抽水，通过下冲头上的小孔将水分除去。用湿法成形生产的各向异性钡铁氧体性能较好，其最大磁能积可达（24～32）× 10^3 J/m³。虽然生产效率不高，但由于性能较好，仍得到了普遍采用。

为了提高生产效率，在生产中也采用干法磁场成形。即成形时，所用粉料不含有大量水分，而是掺加适当胶黏剂的全干粉。胶黏剂必须具备黏合性、分散性、润滑性三个条件。常用的胶黏剂有聚乙烯醇（PVA）、甲基纤维素钠（CMC）等。干法磁场取向成形的产品，最大磁能积比湿法低，通常为（14.4～22.4）× 10^3 J/m³。这种方法的优点是成形简易、效率高。

不同工艺下永磁钡铁氧体的典型性能如表 3.8-18 所示。

表 3.8-18　钡铁氧体的磁特性

性能参数	各向同性 $BaFe_{12}O_{19}$	各向异性 $BaFe_{12}O_{19}$	
		干法生产	湿法生产
饱和磁感应强度 B_s/T	1.1	1.2	1.2
剩磁 B_r/T	0.2～0.22	0.35～0.4	0.4～0.43
饱和磁化强度 $4\pi M_s$/T	0.465	0.465	0.465
矫顽力 H_c/kA·m^{-1}	120～136	144～240	160～264
最大磁能积 $(BH)_{max}$/kJ·m^{-3}	6.4～8.0	24.0～32.0	30.4～36.0
居里温度 T_c/℃	450	450	450
温度系数 β $(\Delta B_r/B_r\Delta T)$ /K^{-1}	−0.18	−0.18	−0.18
密度 d/g·cm^{-3}	4.8～5.0	4.8～5.2	5.0～5.3
电阻率 ρ/Ω·cm	> 10^8	> 10^6	> 10^6

另外一种新型制备各向异性钡铁氧体的方法是“拓扑”反应方法。当物质结晶结构由于结晶转化、脱水、热分解或固相反应而变成其他结晶结构时，原物质和生成物在结构上会出现三维空间联系，这种反应称为“拓扑”反应。

利用拓扑反应制取各向异性钡铁氧体时，采用的原料是混合在一起的片状 α-FeOOH 与颗粒状 $BaCO_3$。混合前先将 $BaCO_3$ 球磨至 1～2 μm，然后再与 α-FeOOH 短期混合球磨，以保证不破坏 α-FeOOH 的晶体结构。经混合、成形、烧结，由于压力取向的力量比磁场取向的力量大得多，从而得到各向异性永磁铁氧体材料。整个工艺过程如图 3.8-27 所示。

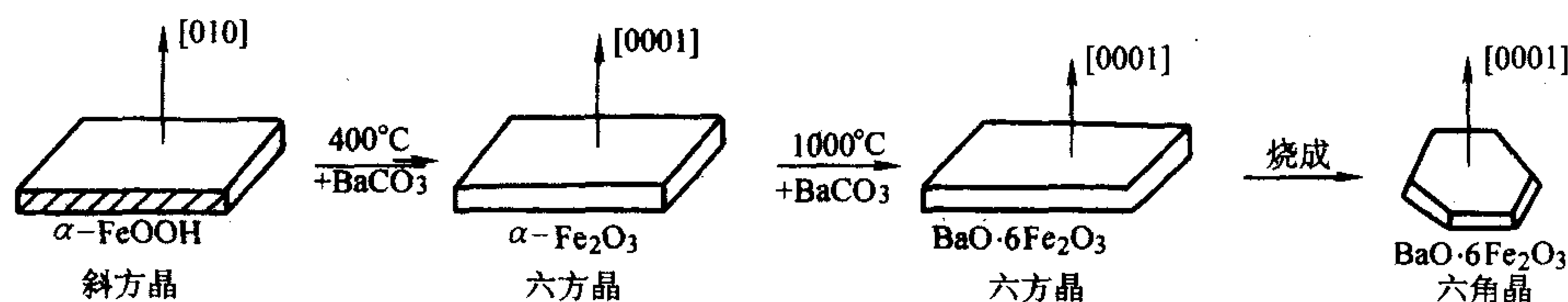


图 3.8-27　利用拓扑反应制造 $BaFe_{12}O_{19}$ 的变化过程

5　旋磁铁氧体材料及器件

5.1　铁磁共振与旋磁效应

旋磁铁氧体材料实际应用在微波波段，因此，旋磁铁氧体材料也称为微波铁氧体。利用铁氧体材料的旋磁特性，研制出了许多微波铁氧体器件。这类器件具有独特的功能，对微波技术的发展产生了巨大的推动作用。旋磁铁氧体器件主要用于雷达、通讯、导航、遥测、遥控等电子设备中。在国防电子及卫星通讯和移动通信等领域有着广泛的应用。

从具体的应用来看，旋磁铁氧体器件主要用于各种线性器件和非线性器件。前者主要有移相器、隔离器、环形器以及调制器等，后者主要包括混频器、倍频器以及限幅器、参量放大器等。近些年来，由两个或两个以上的旋磁铁氧体器件组成的复合器件以及旋磁铁氧体器件与半导体器件、旋磁铁氧体器件与微电路的组合等，正得到广泛的应用和重视。

铁氧体在微波频段的应用主要基于铁氧体的旋磁效应。当一个磁场作用到自旋电子时，角动量矢量会相对于磁场方向倾斜一定角度，电子受到一个转矩作用，会围绕磁场方向进动，称为 Larmor 进动，其进动的角频率为 $\omega_L = 2\pi f_L = \gamma\mu_0 H$。

拉莫尔进动的运动方程为：

$$\frac{d^2 M_{x,y}}{dt^2} + \omega_2^0 M_{x,y} = 0 \qquad (3.8\text{-}20)$$

在磁性材料中，由于存在损耗，只有同时受到高频交变磁场的作用，这种进动才能进行下去。

如果直流磁场与高频交变磁化场 H_z 同时作用于铁磁材料上，则交变磁化场 $\boldsymbol{h}$ 会使 $\boldsymbol{M}$ 与 H_z 之间的夹角 θ_p（进动角）张大或减小。θ_p 增大时，$\boldsymbol{M}$ 在 H_z 场中的势能增加，增加的能量来自 $\boldsymbol{h}$ 对系统 $\boldsymbol{M}$ 所作的功。

电磁波在磁性材料中的传播特性与磁矩的进动有着密切的关系。由于这种现象的存在，可以产生一系列的旋磁效应，如铁磁共振效应、法拉第旋转效应等。

在高频交变磁场下，铁氧体的磁化率可表示为：

$$\chi_z = \frac{M_z}{H_z} = \frac{\chi_0\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \qquad (3.8\text{-}21)$$

由此可见，当磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 的进动频率 ω_0 与高频磁场的

交变频率 ω 相等时，磁化强度 M 的进动具有共振特性，表现为交变磁化率 χ_x 达最大值。此时，磁化强度 M 从高频磁场中吸收的能量也达到最大值，这就是铁磁共振的宏观特性。

铁磁共振吸收曲线宽度 ΔH 是判别旋磁铁氧体材料是否符合工程要求的一项重要指标。它是指磁性材料在交变磁场的频率 f 固定时，调节外加恒稳磁场，使它发生铁磁共振，旋磁张量磁导率的对角分量的虚部 μ'' 达到极大值的一半 $(\mu''=\frac{1}{2}\mu_{max})$ 时，所对应的两个磁场之差，如图 3.8-28 所示。

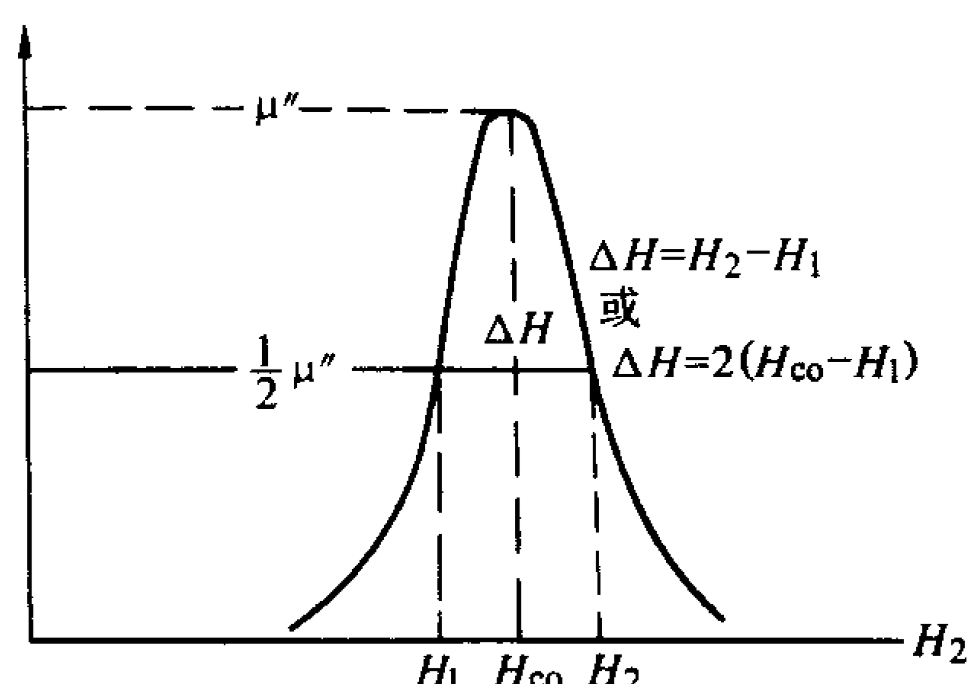


图 3.8-28 铁磁共振线宽示意图

铁磁共振线宽 ΔH 是表征铁磁共振吸收的物理量，因此旋磁铁氧体的损耗常用 ΔH 来表示。ΔH 越狭窄，磁损耗就越小。ΔH 成为设计微波铁氧体器件的重要参数，对材料 ΔH 的测量和研究是一项重要的工作。

实验表明，影响多晶旋磁铁氧体铁磁共振线宽 ΔH 的主要因素有：本征 ΔH、各向异性、密度以及微观结构等。

一般本征 ΔH 主要是由金属离子在八面体或四面体位置的无序分布所形成的，虽然无法避免，但由于本征 ΔH 的数值往往很小，因而可以忽略不计。相比之下，各种各向异性，如磁晶各向异性常数 K_1、磁致伸缩常数 λ 等对 ΔH 有较大的影响。并且与配方和工艺过程有着密切的关系。理论分析和实验表明，各种各向异性对 ΔH 的影响类似于对软磁铁氧体 μ_i 的影响。因此提高起始磁导率的方法基本上都可以用来减少 ΔH。如降低 K_1 和 λ、减少气孔、提高密度都可以有效地降低铁磁共振线宽；另外，在材料的微观结构方面，获得尺寸均匀的晶粒和整齐的晶界也是获得低 ΔH 的必要条件之一。

除了外磁场强度 $\boldsymbol{H}_{ex}$（包括恒稳磁场和高频交变磁场）以外，影响铁磁共振频率的因素还有：外形及表面退磁场 $\vec{H}_d$、磁晶各向异性引起的等效磁场 $\boldsymbol{H}_a$ 以及超交换作用引起的等效磁场 $\vec{H}$。考虑各种因素引起的有效磁场强度总和 $\boldsymbol{H}_{eff}$ 和阻尼损耗 T_D 以后：

$$\frac{d\boldsymbol{M}}{dt}=-\gamma(\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H}_{eff})-\frac{\alpha\gamma}{M}\boldsymbol{M}\times(\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H}_{eff})\quad(3.8\text{-}22)$$

这就是著名的朗道-利弗希茨方程（L-L 方程）。式中的 α 为阻尼系数。

① 考虑到外形及表面退磁场的影响，共振频率可按下式表示：

$$\omega_0=|\gamma|\{[H_z+(N_y-N_z)M][H_z+(N_x-N_z)M]\}^{1/2}\quad(3.8\text{-}23)$$

式中，N_x、N_y、N_z 分别表示磁性材料在 x、y、z 三个方向的等效退磁因子。几种特殊形状的共振频率和退磁因子见表 3.8-19。

表 3.8-19 几种特殊形状磁性材料的退磁因子及相应的共振频率

材料形状及位置	退磁因子	共振频率
球形	$N_x=N_y=N_z=4\pi/3$	$\omega_0=\gamma\boldsymbol{H}_{eff}=\gamma H_z$
旋转椭球，H_z 平行于旋转轴	$N_x=N_y=2\pi-(N_z/2)$	$\omega_0=\gamma\boldsymbol{H}_{eff}=\gamma[H_z+(2\pi-\frac{3}{2}N_z)M]$
圆盘形，H_z 垂直于表面	$N_x=N_y=0$，$N_z=4\pi$	$\omega_0=\gamma\boldsymbol{H}_{eff}=\gamma\|H_z-4\pi M\|$
圆盘形，H_z 平行于表面	$N_y=N_z=0$，$N_x=4\pi$	$\omega_0=\gamma\boldsymbol{H}_{eff}=\gamma\sqrt{H_zB_z}$
长圆柱体，H_z 平行于轴	$N_x=N_y=2\pi$，$N_z=Y_0$	$\omega_0=\gamma\boldsymbol{H}_{eff}=\gamma(H_z+2\pi M)$

② 考虑到磁晶各向异性的影响，比如当外磁场 $\vec{H}_{ex}$ 在晶体（100）面内不同取向时，考虑 $\vec{H}_a$ 的影响后的铁磁共振频率可按下式表示：

$$\omega_0=\gamma\left\{\left[H_z+\frac{2K_1\cos4\theta}{M}\right]\left[H_z+\left(\frac{3}{2}+\frac{1}{2}\cos4\theta\right)\frac{K_1}{M}\right]\right\}^{1/2}\quad(3.8\text{-}24)$$

式中，θ 为磁化强度 $\vec{M}$ 和（100）轴的夹角。可见改变 θ 将导致 H_z 和 ω_0 的改变。特殊地，当稳恒磁场 $H_z=0$ 时，共振频率 $\omega_0\neq0$。即无稳恒磁场时，磁晶各向异性场 H_a 也可以使磁性材料在高频磁化过程中发生共振，这种特殊的铁磁共振现象被称为自然共振。

旋磁铁氧体材料利用的是磁性材料的旋磁性，它是指在两个互相垂直的直流磁场和电磁波磁场的作用下，电磁波在材料内部按一定方向的传播过程中，其偏振面会不断绕传播方向旋转的性质。这一现象也被成为法拉第旋转效应。

在 z 方向传播的正、负圆偏振波有着不同的相速度，任何其他偏振态的电磁波分解为两个圆偏振的成分，以不同的速度传播，因而在传播中，其偏振态不断地改变。只有正圆偏振波或负圆偏振波在 H_z 方向上传播，其偏振态是不变的，这种偏振态被称为正则偏振态。线偏振波在 H_z 方向上传播时，其偏振面不断旋转地改变，即产生所谓的法拉第旋转效应。当微波频率较高时，即当满足 $\omega\gg\gamma H_z$ 和 $\omega\gg4\pi\gamma M$ 时，线偏振波每传播一单位长度产生的法拉第转角为：

$$\frac{\theta}{L}=\frac{\sqrt{\varepsilon}}{2c}4\pi\gamma M\quad(3.8\text{-}25)$$

该转角不随 ω 或 H_z 而改变，而取决于材料本身的电磁参数。

5.2 旋磁铁氧体材料性能要求

各种铁氧体微波器件对于铁氧体材料性能的要求是多方面的，不能简单地用一种参量来表征材料的性能。一般说来，旋磁性材料最为重要的性能有以下几项。

① 铁磁共振线宽 ΔH 这与好几种铁氧体微波器件的优值有关，一般要求 ΔH 越小越好。

② 自旋波（共振）线宽 ΔH_k 微波铁氧体器件在高功率下应用，会出现使器件性能变坏甚至失效的非线性效应。而出现非线性效应的阈场 h_c 则与自旋波共振线宽 ΔH_k 有关。一般说来，ΔH_k 越大，则 h_c 越高。

③ 法拉第旋转角 Φ 一些微波铁氧体器件是根据法拉第旋转效应制成的，单位长度或单位损耗的法拉第旋转角便

成了判断这类器件优值的一个重要参数。

④ 张量磁导率 μ 或张量磁化率 χ 这包括在一定频率下，μ 或 χ 随外加磁场 H 的变化，以及这些变化与频率的关系。这一性质限制了许多铁氧体微波器件的频带度和往低频段发展。

⑤ 饱和磁化强调节 $4\pi M_s$ 和磁晶各向异性常数 K 它们影响材料所能应用的频段，同时 $4\pi M_s$ 又与法拉第旋转效应有关。

⑥ 居里点 θ_f 它影响着铁氧体微波器件的温度稳定性，同时也限制了运用温度极限，因而限制着器件的功率容量。

⑦ 介电常数 ϵ 和电阻率 ρ 前者影响材料与电磁波的相互作用（例如传播常数），后者与损耗有关，一般要求 ρ 越大越好。它们是材料在微波频段下运用的重要的电性参量。

5.3 常见旋磁铁氧体材料

目前在微波技术中应用的铁氧体材料，主要可分为尖晶石型、石榴石型和磁铅石型（六角晶系）三种类型。由于它们的内禀磁性和微波电磁性能各有其特点，因而在微波技术中的应用范围也是有所不同的。当然在某些情况下，考虑到各种因素，可以采用这种或那种类型铁氧体，或是同一种类型中选取不同系列的材料。这些都要根据器件的种类、使用要求和设计特点等加以考虑。下面介绍这些类型的微波铁氧体的性能特点，关于各种材料的具体性能数据，可参阅微波铁氧体材料手册之类的资料。

5.3.1 尖晶石型微波铁氧体材料

这是在微波铁氧体器件中最早应用的材料，由于这种类型铁氧体的原料丰富、价格较低，一些重要磁参数（如饱和磁化强度等）可在较大范围内变化，以适应不同频率的要求，故仍为目前应用广泛的一类微波铁氧体材料。这类材料又可分为以下几种系列。

(1) Mg 系铁氧体

① $MgFe_2O_4$ 铁氧体 单一的镁铁氧体（$MgFe_2O_4$）的特点是电阻率高（约 $10^8 \Omega\cdot cm$），饱和磁化强度较低（1 450 Gs，1Gs = 10^{-4} T）。一般工艺条件下，居里温度为 T_c = 320～440℃，磁晶各向异性常数 K_1 约为 -4×10^3 J/m³。利用不同的离子代换，可获得一系列电磁性能连续变化的材料。但由于 Mg 离子在四面体晶位（A 位）和八面体晶体（B 位）的分布，常随热处理而改变，从而使饱和磁化强度改变。这使材料对热处理条件灵敏。

② Mg-Mn 铁氧体 Mg-Mn 铁氧体材料在微波领域中应用最为广泛，可以制造 C 波段（4 000～6 200 MHz）以上的各种微波铁氧体器件。

Mg-Mn 铁氧体材料的饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 可以在很宽的范围内变化。随着 Mn 成分的增加，$4\pi M_s$ 也增大，一般有实用价值的 Mg-Mn 铁氧体的 $4\pi M_s$ 在（1 500～2 500）× 10^{-4} T之间。

Mg-Mn 铁氧体的固相反应容易完全，晶粒也容易长大，因此即使采用一般的工艺条件也能获得相对密度高达 98% 的高密度铁氧体。并且在一定范围内，Mn 含量越多，越容易获得较高的密度。由于 Mg 和 Mn 铁氧体的磁晶各向异性很弱，因此 Mg-Mg 铁氧体的 K_1 也很小，共振线宽也较低。

Mg-Mn 铁氧体的电阻率较高，可达 10^8～10^{12} $\Omega\cdot$cm，并且烧结气氛对 Mg-Mn 铁氧体的电阻率有很大影响。一般来说，氧化性气氛下可以获得较高的电阻率，但密度相对较低。

Mg-Mn 铁氧体的居里温度 T_c = 300～400℃。但当考虑到其他微波性能时，有实用价值的 Mg-Mn 铁氧体的组成都不是正分的，而是富 Mg、缺 Fe 的，这使 T_c 下降到 250～320℃的温度范围内。

③ Mg-Mn-Zn 铁氧体 这种铁氧体在较低的烧结温度就能使晶粒长大、密度提高，是一种具有高 $4\pi M_s$ 和窄线宽的材料。在一定范围内增加 Zn 的含量，可以减小 ΔH，但居里点有所下降。

④ Mg-Al 铁氧体 Mg-Al 铁氧体是在 S 波段（1 550～5 200 MHz）以下的频率范围内最早得到应用的一种旋磁铁氧体材料。取代的 Al 越多，$4\pi M_s$ 就越低，居里温度也随之下降，同时电阻率上升，可达 10^8 $\Omega\cdot$cm 以上。

Mg-Al 铁氧体的密度较低，即使在 1 300℃以上的温度下烧结，其密度也不会很高，因而其共振线宽 ΔH 一般都在 360 kA/m 以上。

典型的 Mg-Al 铁氧体 $MgFe_{1.7}Al_{0.3}O_4$ 的性能为：$4\pi M_s \approx$ 0.095 T、$T_c \approx$ 240℃、$\Delta H \approx$ 36 kA/m、$d \approx$ 3.5 g/cm³、$\rho \approx 10^9$ $\Omega\cdot$cm。

⑤ Mg-Mn-Al 铁氧体 在 Mg-Al 铁氧体中加入少量的 Mn，能够增加密度、提高电阻率、降低线宽。然而居里温度也有所下降。

典型的 Mg-Mn-Al 铁氧体的电阻率可达 10^{10} $\Omega\cdot$cm 以上，密度约为 4.36 g/cm³，介电损耗角正切很小，一般为 10^{-4} 左右。

Mg-Mn-Al 铁氧体的烧结温度较高。用少量的 Cu 取代一部分 Mg，可以将烧结温度降低至 1 250℃。

Mg-Mn-Al 铁氧体是一种性能非常好的旋磁材料，主要应用在 S 波段以上的频率范围。

⑥ Mg-Cr 铁氧体 用 Cr 离子置换 Fe 离子，也可以降低 Mg 铁氧体的饱和磁化强度。典型的 Mg-Cr 铁氧体的性能为：$4\pi M_s \approx 0.6$ T、$T_c \approx$ 160℃、$\rho > 10^8$ $\Omega\cdot$cm、$d \approx 3.3$ g/cm³、ΔH = 20.8～22.4 kA/m。

(2) Ni 系铁氧体

① $NiFe_2O_4$ 铁氧体 单一的镍铁氧体（$NiFe_2O_4$）具有高的居里温度（585℃），对工艺条件也较不灵敏，热稳定性较好，适宜于用在高功率器件中。是一种良好的铁氧体旋磁材料。

$NiFe_2O_4$ 属于正型尖晶石，它的电阻率不高，约为 10^4 $\Omega\cdot$cm。在 X 波段测试的多晶 $NiFe_2O_4$ 室温时的线宽 $\Delta H \approx$ 36 kA/m，并随着密度的降低而迅速增加。室温时 $NiFe_2O_4$ 属的磁晶各向异性常数为：$K_1 \approx -5\times10^3$ J/m³、$K_2 \approx -2\times10^2$ J/m³。

② Ni-Zn 铁氧体 由于 Ni-Zn 铁氧体具有较高的饱和磁化强度，因此成为制造 X 波段（5 200～19 000 MHz）以上微波铁氧体器件的理想材料。

Ni-Zn 铁氧体的饱和磁化强度随着 Zn 含量的增加而上升，居里温度相应有所下降。对于 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$，当 x = 0.4 时，ΔH 达到最小值，约为 12 kA/m。

典型 Ni-Zn 铁氧体 $Ni_{0.6}Zn_{0.35}Cu_{0.05}Fe_{1.9}O_4$ 的性能为：$4\pi M_s \approx 0.5$ T、$\Delta H \approx 9.6$ kA/m、$T_c \approx$ 375℃、$\epsilon \approx 12.5$、$\tan\delta \approx$ 0.001。可以用在 K 波段（15 000～36 000 MHz）。

③ Ni-Mg 铁氧体 在 Ni-Mg 铁氧体中，由于 Mg 离子取代部分 Ni 离子而占据八面体位置，因而饱和磁化强度下降。但由于 A 位和 B 位之间的交换作用不大减弱，因此居里温度仍能保持在较高的数值。

这种铁氧体材料适用于制作 X 波段的高功率、高温度稳定性的器件。又因为这种材料的介电常数也较高，用它制

造法拉第器件时也能获得较好的频率特性。

典型 Ni-Mg 铁氧体 $Ni_{0.75}Mg_{0.25}Cu_{0.05}Fe_{1.9}O_4$ 的性能为：$4\pi M_s \approx 0.18$ T、$\Delta H \approx 48$ kA/m、$T_c \approx 540$℃、$\varepsilon \approx 14$。在 X 波段可以承受 100 kW 以上的脉冲功率。

④ Ni-Co 铁氧体　在 Ni 铁氧体中加入少量的 Co 可以获得较大的共振线宽 ΔH、自旋波线宽 ΔH_k 以及较低的 $4\pi M_s$。因此成为制造高功率谐振隔离器的理想材料。

典型的 Ni-Co 铁氧体的性能为：$4\pi M_s \approx 0.3$ T、$\Delta H \approx 16$ kA/m、$T_c \approx 590$℃、$\varepsilon \approx 13$、$\tan\delta \approx 0.002$。由于这种铁氧体具有较高的饱和磁化强度，所以只能用于 X 波段以上。

⑤ Ni-Cu 铁氧体　由于 Cu 是非磁性离子，因此 Cu 离子取代部分 Ni 离子后，可以显著降低饱和磁化强度。Cu 的加入还能显著降低铁氧体的烧结温度，一般 Ni-Cu 铁氧体的烧结温度低于1 100℃，这是因为 CuO 在 1 026℃左右发生高温失氧反应，从而使固相反应容易进行。

Cu 离子含量过高会使材料的电阻率迅速下降，因此对于 $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ 来说，具有实用价值的 Ni-Cu 铁氧体都在 $x = 0.2$附近，$4\pi M_s > 0.28$ T，所以 Ni-Cu 铁氧体也只适用于 X 波段以上的频率范围。

⑥ Ni-Al 铁氧体　在 $NiAl_xFe_{2-x}O_4$ 中，由于非磁性 Al 离子占据了八面体 B 位，减弱了 B 位次晶格的磁矩，可以使饱和磁化强度下降。当 Al 含量增加至 $x = 0.4$ 时，A、B 位两个次晶格的磁矩大小相等，方向相反，合成磁矩为零。这一点称为补偿点。继续增加 Al 含量，饱和磁矩又不为零了。实验证实，$NiAl_xFe_{2-x}O_4$ 的补偿点不在 $x = 0.4$ 处，而是出现在 $x = 0.7$ 附近。这可能是因为部分 Al 离子还进入了四面体 A 位。

在补偿点附近，会出现共振线宽 ΔH 和有效朗德因子 g_{eff}剧烈增大的现象。因此，为保证良好的旋磁特性，在制造 Ni-Al 铁氧体时，必须避开这个范围。

⑦ Ni-Al-Ga 铁氧体　为消除抵消点，可以在 $NiAl_xFe_{2-x}O_4$ 中加入部分 Ga。这是因为非磁性 Ga 离子在晶格中占据四面体 A 位，所以加入 Ga 会使 A 位磁矩下降，只有在相当高的 Al 离子浓度下，A 位和 B 位次晶格的磁矩才能相等。即把补偿点移到了 Al 离子浓度更高的区域。

对于 $NiAl_{x/2}Ga_{x/2}Fe_{2-x}O_4$，当 $x = 1$ 时，其 $4\pi M_s \approx 0.15$ T、$\Delta H \approx 20$ kA/m、$T_c \approx 200$℃、$g_{eff} \approx 2.4$。这种铁氧体一般适用于制作高功率器件。

(3) Li 系铁氧体

单一的锂铁氧体（$LiFe_{2.5}O_4$）具有这样的特点：居里温度高（约 590～680℃）；单晶的共振线宽低（约 80 A/m）；在约 750℃以下，B 位的 Li 和 Fe 离子呈有序排列；经过一定的热处理或离子代换，可获得良好的矩形比。离子代换对于改进 Li 系铁氧体的性能起了显著的作用，例如，用 Ti 代换可降低饱和磁化强度和磁损耗，但使矩形比和温度稳定性降低，还使矫顽力和细孔增加；用 Mn 代换可降低介电损耗、矫顽力、细孔和胁强灵敏性，但使温度稳定性降低；用 Zn 代换可降低磁损耗、矫顽力和细孔，但使矩形比和温度稳定性降低，而使饱和磁化强度增加；用 Co 代换可提高自旋波共振线宽，但使磁损耗和矫顽力增大，并降低了矩形比；用 Ni 代换可增加矩形比；加少量 Bi 有类似前述的 Cu 的作用，可促进烧结，提高密度和矩形比，降低矫顽力。

制备化学正分的 Li 铁氧体的工艺是比较复杂的。在高温时，Li 和 O_2 的挥发是使工艺复杂的主要原因。温度在 1 000℃以下的挥发为可逆失重，即在氧气氛中冷却时可以恢复；而 1 000℃以上的挥发属于不可逆失重，这是由于部分 Li 铁氧体开始分解，Li 和氧挥发所致。

为了降低其磁化强度，可以用 Al^{3+} 代替一部分 Fe^{3+}。锂铝铁氧体 $Li_{0.5}Al_xFe_{2.5-x}O_4$ 性能与烧结温度、退火温度、冷却速度和原材料等因素都有密切关系。由于氧化锂的熔点很低，在较低的烧结温度下，Li 离子就开始挥发，而氧化铝的熔点却很高，化学活性很差，所以，制造化学成分准确的 Li-Al铁氧体固溶体是很困难的。

为了在降低 $4\pi M_s$ 的同时，也降低它的谐振线宽和损耗，可以用 Ti^{4+} 来置换八面体位置的 Fe^{3+}。Ti^{4+} 的含量增加时，$4\pi M_s$ 和 ΔH 都随之减少，当 $4\pi M_s$ 减到 0.55 T 时，它的居里温度可保持在 300℃以上，而谐振线宽约为 36 kA/m。

另外，置换 Zn^{2+} 使四面体的 Fe^{3+} 浓度下降，进而削弱了超交换作用。它不仅显著地降低了磁晶各向异性，而且促使铁氧体的晶粒长大、密度提高、矫顽力降低，从而大大降低了 Li-Ti 铁氧体的谐振线宽。此外，还使居里温度和矩形度下降。

在 Li-Ti 铁氧体中加入少量的 Mn 有利于降低介电损耗和磁致伸缩系数，以减少铁氧体的应力敏感性。实践表明：掺加 Bi_2O_3 作助熔剂对降低烧结温度、减少 Li 的挥发极其有效。

在尖晶石型微波铁氧体中，上述三大系列材料是目前应用最多和最广泛的，其典型性能列于表 3.8-20 中。

表 3.8-20　若干尖晶石型微波铁氧体多晶材料的性能

材料系列	$4\pi M_s/10^{-4}$ T	θ_f/℃	ΔH (9 GHz) /kA·m^{-1}	ε	$\tan\delta_\varepsilon/10^{-3}$	$\rho/\Omega\cdot$cm
$MgFe_2O_4$	1 450	352	72	8.5	16	
Mg-Mn 铁氧体	1 650～2 300	240～320	12～52	9.5～13	0.25～5	10^8
Mg-Mn-Al 铁氧体	570～1 760	100～290	6.4～40	9.5～12	0.25～3	
$NiFe_2O_4$	3 200	585	40	8.9	17	
Ni-Co 铁氧体	2 700～3 150	585～590	11.2～36.8	11.5～12	0.5～2	
Ni-Co-Al 铁氧体	800～1 800	370～545	16～72	9～12.5	0.5～2	
Ni-Ti-Al 铁氧体	2 200	550	40	12	2	10^4
Ni-Zn 铁氧体	2 325～5 000	100～465	10.8	约 12.5		
Ni-Al 铁氧体	350～1 450	155～440	18～44	8.2～9.5	0.3～5	
$LiFe_{2.5}O_4$	3 240～3 900	590～680				
Li-Ti 铁氧体	400	220	20.8	18.7	0.25	
Li-Zn-Ti 铁氧体	400～1 000	120～275	3.6～16.8 (3 GHz)	18.7～19.3	0.26～0.45	60～180
Li-Zn-Ti-Co 铁氧体	500～1 000	175～275	8.0～20.8 (3 GHz)	18.0～19.1	0.31～0.42	

5.3.2 石榴石型微波铁氧体材料

(1) 石榴石型铁氧体的优点

石榴石铁氧体是从20世纪50年代末60年代初发展起来的一种新型旋磁材料。钇铁石榴石 $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ 是这个系列中的代表，简写为YIG。到目前为止，几乎所有的具有使用价值的稀土石榴石旋磁材料都是在YIG的基础上发展起来的。

石榴石型旋磁材料与尖晶石型旋磁材料相比，具有以下几个特点。

① 钇铁石榴石具有特别窄的共振线宽，多晶YIG的 ΔH 最低可达2 Oe（1 Oe = 79.5775 A/m）以下。单晶YIG的 ΔH 甚至可低于0.2 Oe（1 Oe = 79.5775 A/m）。这些都是尖晶石型铁氧体所无法比拟的。在YIG的基础上，可以与其他稀土元素石榴石制成不同成分的固溶体；适当控制其成分可以使 ΔH 在很大范围内变动，而 $4\pi M_s$ 基本上保持不变。并且还可以控制 ΔH 随温度的变化。

② 以YIG为基础的石榴石材料，其 $4\pi M_s$ 可以降低到 $\times 10^{-2}$ T。T_c 则仍然可保持在合理的高度，这也是尖晶石型材料所达不到的。适当地控制各种复合石榴石的成分，也可以利用其补偿点而获得很高的 $4\pi M_s$ 温度稳定性。

③ 这种旋磁材料的磁损耗和介电损耗都很小（一般为 10^{-4}）。这对制造许多器件都是十分有利的。

④ 由于单晶YIG的 ΔH 很小，损耗很低，电阻率很高，而且又非常致密，机械强度也很好，所以它是制造很多器件的理想材料。

⑤ 但是稀土元素氧化物原料较贵，生产石榴石旋磁材料的成本较高。在工艺上，由于要求较高的烧结温度，需要有特殊的烧结设备。

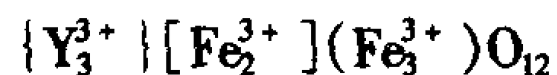
由于具有上述的特点，所以石榴石型旋磁材料获得了越来越广泛的重视和应用。由于YIG的各向异性常数不大，目前对制造剩磁比 R_r 较高的材料，还比较困难。但是性能更好的各种石榴石型旋磁材料正在不断地出现。

这类铁氧体在微波器件中的应用虽较晚，但由于它们共振线宽窄、介电损耗低、电阻率高、饱和磁化强度变化范围宽等，因此不论是在多晶器件还是单晶器件中，尤其在微波低频波段中，都获得了广泛的应用。近年来，超低线宽多晶材料的研究，更使这类材料受到了重视。从材料的组分和特点来看，这类铁氧体又可分为下面几种系列。

(2) Y系铁氧体

单一的钇铁氧体（$Y_3Fe_5O_{12}$，简称YIG）具有电阻率高（约 10^{10} Ω·cm）、共振线宽窄（多晶约17 Oe，单晶约0.2 Oe，1 Oe = 79.5775 A/m）的显著优点，使它在许多单晶器件（如电调滤波器、限幅器、延迟线等）和多晶器件（如环行器、隔离器、相移器等）中得到了大量的应用。

YIG的分子式是 $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$（或 $Y_3Fe_5O_{12}$），属于立方晶系，2/5的 Fe^{3+} 占据了八面体（a位），形成了A次晶格；其余的3/5的 Fe^{3+} 占据了四面体（d位），形成了D次晶格；而全部稀土离子 Y^{3+} 占据了十二面体（c）。根据这种离子分布的情况，可以将其分子式写成



$$\{Y_3^{3+}\}[Fe_2^{3+}](Fe_3^{3+})O_{12}$$

其中 { } 代表十二面体的c位，[ ] 代表八面体的a位，( ) 代表四面体的d位。

A次晶格和D次晶格的磁矩经过超交换作用呈反平行排列，其差就是YIG的净磁矩。

在室温下，YIG多晶材料的饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 约为 $(1\,680 \sim 1\,750) \times 10^{-4}$ T，居里温度为277℃，磁晶各向异性常数 $K_1 \approx -6 \times 10^2$ J/m³。

在YIG中，所有金属离子都处于三价状态，所以电阻率比较高，可达 10^{10} Ω·cm以上。值得注意的是，YIG的电阻率与烧结温度和原料的细度、粒度、组成以及杂质等有密切的关系。它的最佳烧结温度约为1 325℃（当原料质量和工艺条件不同时，最佳烧结温度可以在较大范围内波动），当超过这个温度时，就出现还原现象，电阻率迅速下降。但当掺加一些 Cu^{2+} 和 V^{3+} 时，如果烧结温度在1 300℃以下，电阻率可达 10^{12} Ω·cm。并且在配方中，如果 Fe_2O_3 超过了它的化学正分值，即使在较低的温度下进行烧结，它的电阻率也不会大于 10^6 Ω·cm。

气孔率是多晶YIG产生共振线宽 ΔH 的主要根源，甚至在相对密度达到99%时，仍然如此。一般来说，相对密度每增加1%，ΔH 即可以减小约25 Oe（1 Oe = 79.5775 A/m）。

与尖晶石型铁氧体相比，YIG多晶材料的制造工艺有下述特点。

① 原材料要求很纯，因为石榴石材料主要用在低微波频率，要求 ΔH 很小，而在多晶YIG中，即使少量的稀土离子的混入也会使 ΔH 增加，所以要求原材料 Y_2O_3 纯度很高（一般都在99.9%以上）。相应 Fe_2O_3 也应选用较高的纯度。

② YIG的单相范围是很狭的。仅允许氧化铁的摩尔分数波动变化在0.2%以内，超出此范围就会产生第二相（图3.8-29）。这就是说在 Fe_2O_3 过量时即会产生 Fe_2O_3 相，反之将出现 $YFeO_3$ 相，使材料的损耗增加。因此，为了制造性能优良的YIG材料，必须从工艺上予以严格控制。当采用钢球进行球磨时，必须在配方中适当地减少氧化铁的含量，以抵消球磨过程中剥落的铁屑。

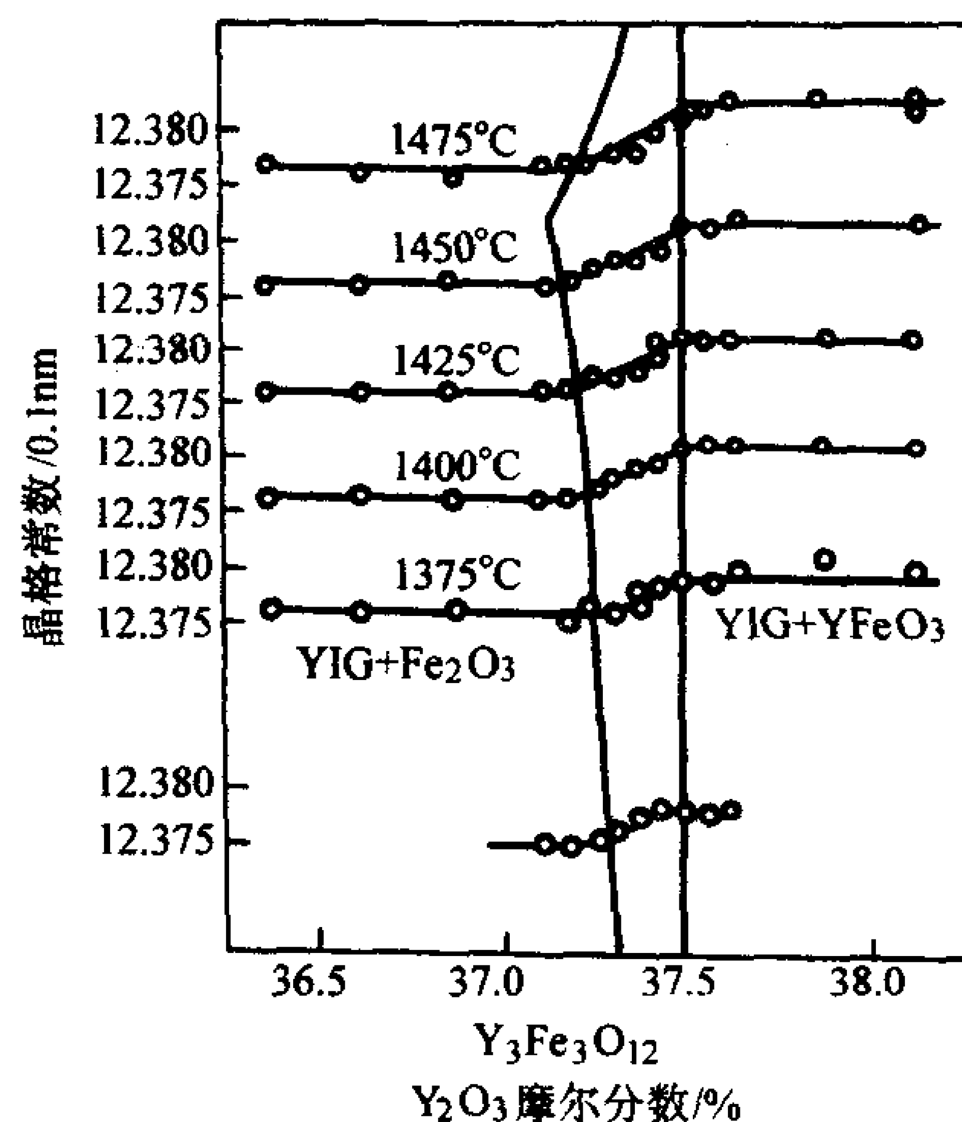


图3.8-29 Y_2O_3-Fe_2O_3 相图

③ 最好在氧气中烧结，以避免 Fe_3O_4 的出现，烧结温度对 ΔH 影响很大。当含铁稍多时，烧结温度一般不超过1 430℃，过高的温度，由于多余的 Fe_2O_3 挥发、形成气孔而使密度下降；对于缺铁的情况，则由于不出现液相，而要求较高的温度烧结才能得到高密度窄线宽。

由于这类铁氧体具有三个次点阵，进行离子代换以调节磁性的途径比尖晶石型铁氧体更为广阔。例如，用Ga或Al代换Fe可显著降低饱和磁化强度而不显著增加共振线宽，使材料可用到几百兆赫的微波低频段；用Ca代换Y，用V、Ge、Si和In、Zr、Sn等分别代换四面体晶位（d位）和八面体晶位（a位）中的Fe，可降低饱和磁化强度或（和）磁晶各向异性，并显著减小共振线宽，甚至获得超低（共振）线宽的材料；掺少量快弛豫稀土离子（如Tb、Dy、Ho等）可提高自旋波共振线宽，从而提高非线性效应的阈场。

(3) Y-Al系铁氧体

为了采取措施来降低 $4\pi M_s$，用 Al^{3+} 来替代部分 Fe^{3+} 是

一种较为有效的方法。Al^{3+}在石榴石晶格中倾向于占据四面体，随着Al^{3+}含量的增加，$4\pi M_s$逐渐降低，居里温度T_c也随着下降，并对温度稳定性有所增进。

钇铝石榴石YAlIG的共振线宽ΔH随着Al^{3+}含量的增加而降低。YAlIG多晶铁氧体的共振线宽与YIG一样，主要来源于气孔率，所以，当用Al^{3+}置换Fe^{3+}，使饱和磁矩降低后，既减弱了气孔的退磁作用，也能使气孔所产生的共振线宽变小。因此，加入Al^{3+}减小了共振线宽ΔH。

多晶钇铝石榴石铁氧体的线宽与工艺有很大关系。如果改进工艺，提高密度，钇铝榴石的共振线宽可以降到3.2 kA/m以下。但是Al含量增加时，要求更高的烧结温度才能获得高密度。

值得注意的是，随着Al^{3+}含量增加，在$4\pi M_s$减少和ΔH下降时（在高密度情况下，基本上保持不变），它的自旋波线宽ΔH_k并没有显著下降，尤其是在较低的频段，变化更小。这个特点，将有利于承受较高的功率。

钇铝石榴石旋磁材料的电阻率很高，介电损耗很小，介电系数$\varepsilon \approx 15$。具有实用价值的YAlIG旋磁材料的性能参数范围大至为：$4\pi M_s$ = （200～1 500）× 10^{-4} T、ΔH = 2.4～6.4 kA/m、T_c = 100～280℃、$\varepsilon \approx 15$、$\tan\delta \approx 2.5 \times 10^4$。

（4）Y-Gd系铁氧体

这一系列铁氧体主要具有两个特点：第一是利用Gd代换Y后产生的抵消点效应，使饱和磁化强度在一定温度间隔内随着温度的变化显著降低，从而提高材料的热稳定性，有利于高功率方面的应用，但需注意共振线宽ΔH在抵消点附近的急剧增加；第二是这一系列材料具有较高的矩形比，可获得高的剩余磁化强度，有利于锁式器件（如锁式相移器等）方面的应用。再利用离子代换效应来调节饱和磁化强度（例如用Al或Ga代换Fe）、自旋波共振线宽（例如掺入少量快弛豫稀土离子Tb、Dy、Ho等），就可以使材料适应于不同频段和不同功率的要求。

单一的GdIG的饱和磁化强度比YIG的低得多，其饱和磁化强度$4\pi M_s$仅为9×10^{-3} T。GdIG的居里温度为289℃，补偿温度为17℃。在补偿点附近的共振线宽ΔH高达200 kA/m。因此，单组分的钆石榴石没有很大的使用价值。

YIG是没有补偿点的，其$4\pi M_s$随着温度降低而上升。所以，按照不同的比例固溶在一起的YGdIG的补偿温度也可以在室温以下的范围内任意变化。同时，由于YIG的$4\pi M_s$为0.175 T而GdIG的$4\pi M_s$却仅为9×10^{-3} T，因此复合的YGdIG的$4\pi M_s$就可以在很大的范围内变化。因此，在这个复合石榴石系列的基础上，可以获得低饱和磁化强度、温度稳定性良好的旋磁材料。

钇钆镝石榴石YGdDyIG理论分析和试验表明，在YIG中加入少量的稀土离子，可以提高发生高功率效应的临界磁场。例如在多晶YIG中加入少量的Dy^{3+}，可使$\Delta H_k/4\pi M_s$线性上升，提高承受功率。

钇钆镝复合石榴石$Y_{2.7-x}Gd_xDy_{0.3}Fe_5O_{12}$，当$x$ = 0.9～1.5时，可以获得很好的温度稳定性。室温下的性能参数为：ΔH = 36～64 kA/m（X波段）、g_{eff} = 2.00～1.8（X波段）、$\tan\delta$ = 0.004（1 000 MHz）。这种材料可以用来制造温度稳定性好的高功率器件。

（5）非稀土系铁氧体

Bi-Ca-V铁氧体是用Bi和Ca全部代换YIC中的Y，用V部分代换Fe，从而形成不含稀土的铁氧体材料。这种铁氧体的特点是：①完全不含稀土离子，可使原料成本降低和避免稀土杂质的影响。②由于受Bi代换量的限制（因Bi^{3+}半径0.12 nm远大于Y^{3+}半径0.095 nm），饱和磁化强度的变化范围小［约（200～750）× 10^{-4} T］，使应用受到一定的限制。但可以采用复合铁氧体的类似途径（例如YIG和Bi-Ca-V铁氧体的复合）来解决。③要得到单相均匀正分的多晶材料，需要特别注意热处理的条件。例如，采用热压结技术就可以使这种铁氧体的共振线宽降到约0.8 kA/m。④显著降低多晶材料的烧结温度。单一的钇铁石榴石多晶材料的烧结温度一般超过1 450℃，而Bi取代、Ca-V复合取代以及Bi-Ca-V联合取代的石榴石系铁氧体可以在低于1 250℃烧结。进一步的趋势是，如果这一系列的铁氧体在低于金属导体电极熔点的温度以下烧结，那么采用低温共烧技术，可以获得独石型的微波铁氧体器件。⑤这种铁氧体的单晶，可在不用氟化铅助熔剂和较低温度（≤1 250℃）下用助熔剂法生长，使单晶生长工艺相当地简化。

石榴石型微波铁氧体材料的典型性能如表3.8-21所示。

表3.8-21 若干石榴石型微波铁氧体多晶材料的性能

材料系列	$4\pi M_s/10^{-4}$ T	θ_f/℃	ΔH (9 GHz) /kA·m^{-1}	ε	$\tan\delta_\varepsilon/10^{-3}$	$\rho/\Omega\cdot$cm
$Y_3Fe_5O_{12}$	1 780	280	1.36～4.8	13～16.3	0.25～3	
Y-Al铁氧体	225～1 540	110～275	2.8～6.4	11.7～16	0.25～4	
Y-Gd铁氧体	600～1 600	170～270	4.8～16	13.5～16	0.25～3	10^{10}
Y-Gd-Al铁氧体	340～1 200	200～250	4.4～24.8	14.2～15	0.25～2	
Bi-Ca-V铁氧体	255～735	210～280	0.8～18	14.6～16.5	1.5～9	

（6）单晶石榴石铁氧体的制备

最早的单晶钇铁石榴石制备的工作是在20世纪50年代末出现的。当时用15～20 kg的原料大概可以制备250 g的晶体。制造单晶石榴石铁氧体的方法很多，应用较多的是熔融法，包括助熔剂熔融法以及火焰熔融法等，除此之外，还有拉晶法和水热合成法等。旋磁石榴石系铁氧体单晶材料，如YIG以及Bi-Ca-V铁氧体等，一般采用助熔剂熔融法制备。

助熔剂熔融法又称助熔法或“尼尔生法”，是在熔融法的基础上改进而提出的。此方法设备简单，可在较低温度下生成较完好的单晶体，易于在单晶中进行掺杂，以改进性能。因此被认为是目前单晶生产最好的一种方法。

① 助熔剂的选择　助熔剂熔融法制备石榴石单晶关键是寻求恰当的助熔剂。理想的助熔剂应具备下述特征：低熔点、低挥发性、低腐蚀性、低黏滞性、对铁氧体溶解度高而且最终不进入晶体之中。此外，助熔剂的密度最好比石榴石单晶低，这样可以保证晶体在助熔剂中生成，比浮在上面生长的条件好。

常用的助熔剂有：$PbO-PbF_2$系、$BaO-B_2O_3$系、$PbO-Bi_2O_3$系、$B_2O_3-Bi_2O_3$系、$BaO-Na_2CO_3$系以及$Bi_2O_3-V_2O_5$系等。最常用的是$PbO-PbF_2$系。为了提高助熔剂的性能，往往在$PbO-PbF_2$中加入适量的B_2O_3，最佳含量为总质量的4%～8%。B_2O_3的作用是降低助熔剂的黏滞性，使离子易于扩散，有利于晶体生长；并加速Y_2O_3的溶解，使结晶范围变宽；同时降低助熔剂的密度和减小结晶中心数目，有利于大晶体的生成。

$PbO-PbF_2$ 系助熔剂的缺点是高挥发性、高密度和腐蚀性。并且 Pb 蒸气有毒，需要采取适当的防护措施。

② YIG 单晶制造工艺 YIG 单晶制造的工艺过程包括：原料分析—配料—预烧—升温—保温—降温—晶体分离。

为了获得高质量的单晶体，通常采用高纯度的原料，但原料纯度过高又会影响结晶生长，使获得的单晶体尺寸减小，甚至不能获得单晶体。适当加入一些可控的杂质，可以促进成核，而且不影响晶体质量。实验表明，加入 0.1% ~ 1%的 CaO 是有效的。

YIG 正分配方的 Y_2O_3 与 Fe_2O_3 的物质的量之比为 3:5，但制造单晶时，配料比例需略偏离这一正分比例，如表 3.8-22 所示。

表 3.8-22 助熔剂熔融法制备 YIG 单晶的典型配方与工艺 %

Y_2O_3	Fe_2O_3	PbO	PbF_2	B_2O_3	CaO	工艺说明
8	23	23	46			T_m = 1 280℃
9.7	20.6	29.5	40.2			T_m = 1 260℃保温 4 h，降温 0.5℃/h，1 040℃取出
9	21	30	35	5		T_m = 1 370℃，保温 24 h，降温 0.5℃/h
11.8	25.0	31.5	25.4	6.3		T_m = 1 280℃，0.5℃/h 降至 1 070℃，反转坩埚
10.42	20.78	36.3	27.0	5.4	0.1	T_m = 1 300℃，0.5℃/h 降至 950℃取出

YIG 为非一致熔融化合物，其液相组成与结晶后的固相组成并不安全相同。YIG 的单晶配方通常由实验确定。

预烧通常在 900℃左右保温数小时，使 PbO 与 PbF_2 熔融缩小体积，然后再加料。可进行一次或多次反复预烧，以增加原料量，有利于大单晶体的生成。

装料后，坩埚密封，放入单晶炉中加温，一般升温至 1 300℃左右。保温时间视坩埚容量而定。容量越大，保温时间就越长。如 100 mL 坩埚保温 4 h，而 800 mL 坩埚则需保温 20 h。保温的目的是使所有原料转变为液态铁氧体，并且溶解于助熔剂中。

保温后缓慢冷却，冷却速度一般在 0.5 ~ 10℃/h 范围内。当温度降低至助熔剂中的铁氧体达到饱和溶解度时，开始析出石榴石单晶并逐渐长大。降温至 1 040℃时，翻转坩埚，使单晶体与助熔剂分离。这样可以避免晶体回熔和冷凝后晶体受到固态助熔剂应力。

坩埚和石榴石单晶随炉冷却至室温后，打开坩埚，用稀硝酸或其他清洗剂清除单晶上的残余溶剂，取出单晶。

助熔剂熔融法的生产周期较长，一般为 1 星期以上。并且晶体容易被助熔剂和坩埚材料污染，另外，也很难生成大块的单晶。因此，在此基础上发展出了加速旋转坩埚法，有效地缩短了生产周期，提高了晶体质量。

5.3.3 磁铅石型（六角晶系）铁氧体

这类铁氧体的主要特点是晶系对称性较低，具有较高的磁晶各向异性。因而在微波高频段（如毫米波或更高的频率）的铁氧体器件的恒定磁场随频率提高而增大的情况下，有可能利用这类铁氧体的内场（磁晶各向异性有效场），使所需要的外加恒定磁场显著减小；还可以利用高的磁晶各向异性研制毫米波发生器。目前已经应用和可能应用的这类铁氧体按晶体结构类型可分为下列几种。

（1）M 型钡铁氧体

化学式为 $BaFe_{12}O_{19}$，这是最早发现和应用的六角晶系铁氧体，也是目前应用广泛的永磁铁氧体材料。其磁晶各向异性属于主轴型，它在室温下的磁晶各向异性有效场约 1 360 kA/m，饱和磁化强度为 0.45 T。多晶的共振线宽很宽（> 80 kA/m），单晶的共振线宽约 0.8 ~ 4.0 kA/m。可以用 Al、Ti 等代换 Fe，用 Sr、Pb 等代换 Ba 来改变材料的磁晶各向异性和饱和磁化强度。

（2）W 型铁氧体

化学式为 $BaM_2Fe_{16}O_{27}$，其中 M 为 2 价金属（一般多为铁族）元素。其磁晶各向异性也属于主轴型，利用离子代换的方法，可以在相当广阔的范围内，改变磁晶各向异性常数和饱和磁化强度等参数，从而获得可在不同微波频率下应用的铁氧体材料。

（3）Y 型、Z 型和其他六角晶系铁氧体

Y 型和 Z 型铁氧体的化学式分别为 $Ba_2M_2Fe_{12}O_{22}$ 和 $Ba_3M_2Fe_{24}O_{41}$，其中 M 为 2 价金属（一般多为铁族）元素。室温下它们的磁晶各向异性多属于平面型。研究指出：Co-ZnZ 复合铁氧体只有纯 Zn 和少量 Co 代 Zn 的铁氧体为主轴型（$K_1 > 0$），而大部分 Co-ZnZ 都为平面型（$K_1 + 2K_2 < 0$）。Zn_2Y 单晶共振线宽已降到约 0.8 ~ 1.2 kA/m，而 Mn-ZnY 单晶的共振线宽可进一步降到约 304 A/m。此外，另一种六角晶系铁氧体 Zn-MnU（$Ba_4(Zn\text{-}Mn)_2Fe_{36}O_{60}$）单晶的共振线宽已降到 1.48 kA/m（26.5 GH$_z$ 测量），利用这种晶体作成了 28 ~ 40 GHz的滤波器，插入损耗为 3.1 ~ 5.4 dB，3 dB 带宽为 220 ~ 380 MHz，带外隔离为 30 dB。

一般说来，要充分利用六角晶系铁氧体的磁晶各向异性，多晶材料在制备过程中，要进行磁场中晶粒取向处理。

毫米波以至远红外波段的旋磁器件，利用内场以降低外磁场的途径，除了上述的利用磁晶各向异性场的六角晶系铁氧体外，还可以利用具有强交换场的反铁磁体，例如 Cr_2O_3、MnF_2、MnO、NiO 和 FeF_2 等。曾经利用 Cr_2O_3 单晶制成 140 GHz 的共振式隔离器（工作温度为 77 K），隔离约 10 dB，插入损耗约 1 dB，外加共振磁场约 800 kA/m。

5.4 旋磁铁氧体材料发展趋势

随着微波系统发射频率与发射功率的不断提高，对旋磁铁氧体材料的生产工艺提出了新的要求。例如为了使微波器件能够承受更大的功率，要求作为器件核心的铁氧体材料具有较高的自旋波线宽 ΔH_k，而铁磁共振线宽 ΔH 不能太大。研究表明，可以通过掺杂快弛豫离子和细化晶粒两种途径实现自旋波线宽 ΔH_k 的增加。Borghese 与 Patton 等的研究表明，有效线宽 ΔH_{eff} 随着晶粒尺寸减小而增大的速度没有 ΔH_k 快，因此细化晶粒是提高 ΔH_k 一种最有效的方法。为此，国外早在 20 世纪 70 年代就开始研制高功率微波铁氧体材料。如俄罗斯建立了连续热压装置，可生产 2 μm 晶粒尺寸的铁氧体材料。而国内，大功率微波材料的研究起步较晚，利用热压工艺制备细晶大功率材料的技术至今仍在不断探索中。

微波铁氧体另一个发展趋势是制造集中参数器件。这种超小型尺寸的器件，如集中参数环行器更加适应电子设备整机小型化的要求。为消除空气间隙，减小导体的欧姆损耗，最佳的设计是将中心导体埋入多层的铁氧体中。其中一种途径是将铁氧体与中心导体共烧成为独石结构的微波器件。具体是将具有实用内导体形状的碳化物薄片嵌入成形的样品中预烧，将碳烧掉后留下内导体放入的空间，然后再嵌入银导体最后烧结，这种方法可以使器件损耗由过去的 0.5 dB 降到 0.35 dB，同时也消除了退磁场的影响。但由于受金属内电极熔点的限制，因此必须要求微波铁氧体在低于金属电极熔点的温度下烧结，如 Ag 的熔点为 961℃。微波铁氧体的低温烧结成为制造这种器件过程

中的最关键技术，并已经有学者对此进行了一定的研究。另外一种途径是熔融金属法，是将一定形状的内导体埋入没烧结成形的铁氧体坯料中，再进行最后烧结。日本TDK公司也生产出频率800 MHz，相对带宽5.8%，A+ ≤0.35 dB，A- ≥20 dB，尺寸只有6.8 mm×619 mm×4 mm，质量为0.75 g的表面安装集中参数环行器，并用这种结构制成隔离器大量用于移动通信如手提电话中；欧洲用厚膜铁氧体技术制成集成式集中参数环行器隔离器，频率为200 MHz ~ 2 GHz，带宽10%，A+ ≤1 dB，A- ≥20 dB。

另外需要注意的是利用非线性和高功率效应。这包括两个方面：第一是非线性的有效应用，尤其是铁氧体放大器和振荡器的进一步发展，除了设计的理论尚待深入探讨外，材料的研究也是很重要的；第二是功率容量的提高，这是改进高功率铁氧体微波器件的重要关键，需要在降低各项损耗和提高居里点上齐头并进。

再者需要注意突破频率限制，其中包括低频限制和高频限制。突破低频限制需要材料的共振线宽度窄、低场损耗小和饱和磁化强度低（保持一定的居里点），用Al等代换Fe的尖晶石型铁氧体和含有Y或不含Y的石榴石型铁氧体都尚有继续发展的前途。突破高频限制需要材料具有高的有效内磁场，这可以用高 K 值的材料，例如六角晶系的铁氧体。另外，也可以探讨利用交换场等内场的可能性。

最后注意突破带宽的限制。目前的各种铁氧体微波器件的频宽都相当狭，难于满足应用上的更高要求。虽然从器件的设计方面（例如介质加荷或互相补偿效应）已有了一定程度的改进，但如何从材料性能本身的提高和新材料的探索来解决这一问题，依然存在着广阔的发展前景。

6 其他铁氧体磁性材料

6.1 矩磁铁氧体材料

矩磁铁氧体是指磁滞回线呈矩形的，剩余磁感应强度 B_r 和工作时最大磁感应强度 B_m 的比值，即 B_r/B_m 尽可能接近1，并且根据应用目的具有适当大小矫顽力的铁氧体。由矩磁铁氧体制成的高速存储器被广泛地应用于电子计算机中。可以说，现代电子计算机的发展强烈地依赖于矩磁铁氧体的磁性能和经济性。

其实矩磁材料最早多应用于磁放大器中，20世纪50年代以后才作为记忆元件、开关元件和逻辑元件等更广泛地应用到电子计算机，自动控制和远程控制等尖端技术中。这些磁性元件包括矩磁铁氧体磁心、移位寄存器、计数器和各种模拟器件等。尤其是多磁路磁心，它既可以用作逻辑器件，又可以作记忆器件。利用矩磁铁氧体在剩磁状态下具有的内部磁场，可以用来制造微波隔离器和相移器。所有这些磁性元件都具有可靠性高、速度快、体积小、维护简单、成本低廉等优点。

矩磁铁氧体材料的一些重要应用如表3.8-23所示。

表3.8-23 矩磁铁氧体的部分应用领域

元件类别	频率范围	常用矩磁铁氧体类型	应用举例
记忆元件	脉冲	Mg-Mn，Li系，Ni系	电子计算机，脉冲分离器，自动电话
开关元件	脉冲	Mg-Mn，Mg-Mn-Zn	继电器系统，自动电话，自动控制
逻辑元件	脉冲	Mg-Mn，Cd-Mn	电子计算机，自动控制
磁放大器		Mg-Mn	侍服机件，测量器件，稳定电压频率，电子计算机

早期的矩磁材料的研究集中在金属和合金矩磁材料方面。如20世纪30年代就用冷加工和再结晶的方法得到了具有矩磁性的晶粒取向的Fe-Ni合金；接着又有研究者用加胁强的方法制备了具有矩磁性的坡末合金；后来又有人用磁场热处理的方法在坡末合金和坡明伐合金中得到了矩磁性磁滞回线。

6.1.1 铁氧体的矩磁特性

实际矩磁铁氧体材料的磁滞回线并不是理想的矩形，而是与理想的几何学矩形之间有一定差别。

为了表征磁滞回线的矩磁性，我们分别定义 B_r/B_m 和 H_k/H_m 两个比值。第一个比值称为剩磁比，实用的矩磁铁氧体材料的剩磁比的最大值一般不小于0.9；第二个比值称为打扰比，一般这个比值应大于0.6，以允许电流漂移、温度漂移和其他扰乱。

6.1.2 记忆磁心的工作原理及性能要求

磁芯所以能作为记忆元件，就是因为它具有矩形磁滞回线，或者说它具有两个特别稳定的剩磁状态 $+B_r$ 和 $-B_r$，可以作为二进位制的信息“1”和“0”。

磁芯的工作原理首先是“存入信息”，然后是“读出信息”。如在磁芯上绕上励磁线圈和测试线圈，并在励磁线圈中通以脉冲电流 $+I_m$，相应产生的脉冲磁场为 $+H_m$；磁芯被磁化后达到的最大磁感应强度为 $+B_m$，经过 $\pm I_m$ 的作用，磁芯被磁化一周所得的磁滞回线如图3.8-30所示。

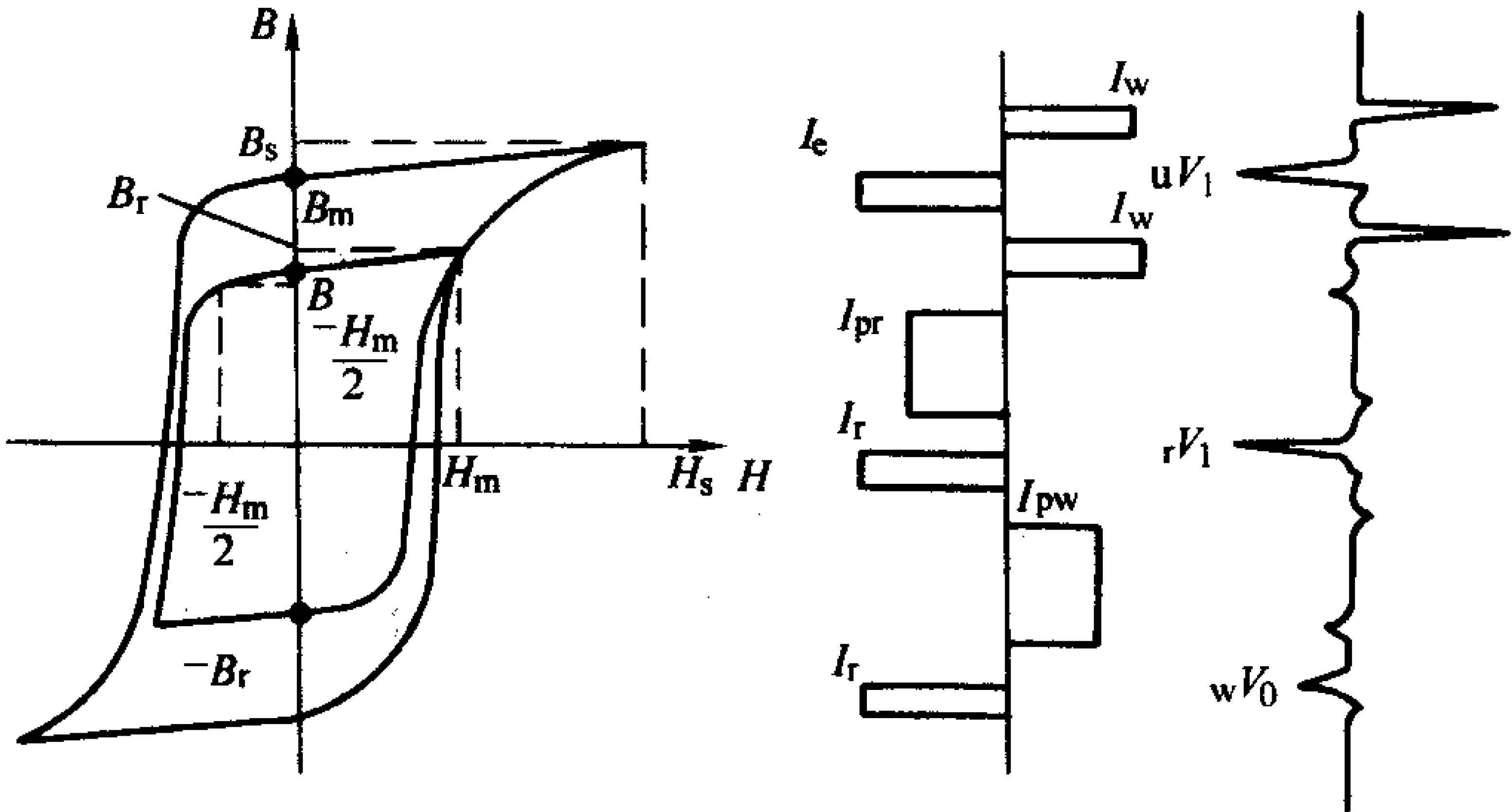


图3.8-30 矩形磁滞回线和脉冲序列示意图

I_r 为读电流脉冲幅度。I_w 为写电流脉冲幅度，它与 I_r 的极性相反。I_m 为驱动电流脉冲幅度，也称全选电流脉冲幅度，表示 $I_r = I_w$ 的读写电流脉冲幅度。I_{pw} 为写向扰动电流脉冲幅度。I_{pr} 为读向扰动电流脉冲幅度。$_uV_1$ 为无扰动"1"感应电压（读"1"感应电压）。$_rV_1$ 为扰动"1"感应电压（读破坏"1"感应电压）。$_wV_0$ 为扰动"0"感应电压（读破坏0感应电压）。

矩形磁滞回线上的两个剩磁状态 $\pm B_r$ 可分别表示二进位制的"1"和"0"。凡是由其他状态变到"1"，都称为"写"入信息（存入信息）"1"，能使磁芯处于 $+B_r$ 状态的写电流脉冲幅度 $+I_w$ 称为"写1"脉冲电流。反之，$-I_r$ 就称为读"0"的电流脉冲幅度。这就是一般所谓的"存"入信息（或"写"入信息）的磁化过程。

"取"出信息（或"读"出信息）时，就需要再通入一个脉冲电流。如所存信息为"1"，则再加上 $+I_r$ 脉冲电流，使磁芯的磁化状态由 $+B_r$ 变化到 $-B_r$，在测试线圈内就会感应出很强的电动势 e_1，接受器中接收到的电压信号为 $_uV_1$，这个过程称为"读1"，$_uV_1$ 称为无打扰"1"感应电压（或称读"1"感应电压）。如果磁芯所存的信息为"0"，在受到 $-I_r$ 脉冲电流作用后，磁芯的磁化状态由 $-B_r$ 变到 $-B_m$，测试线圈中感应出较弱的电动势 e_0，所接收的信号电压为 $_uV_0$，这就是一般所谓的"读0"。如图3.8-31。

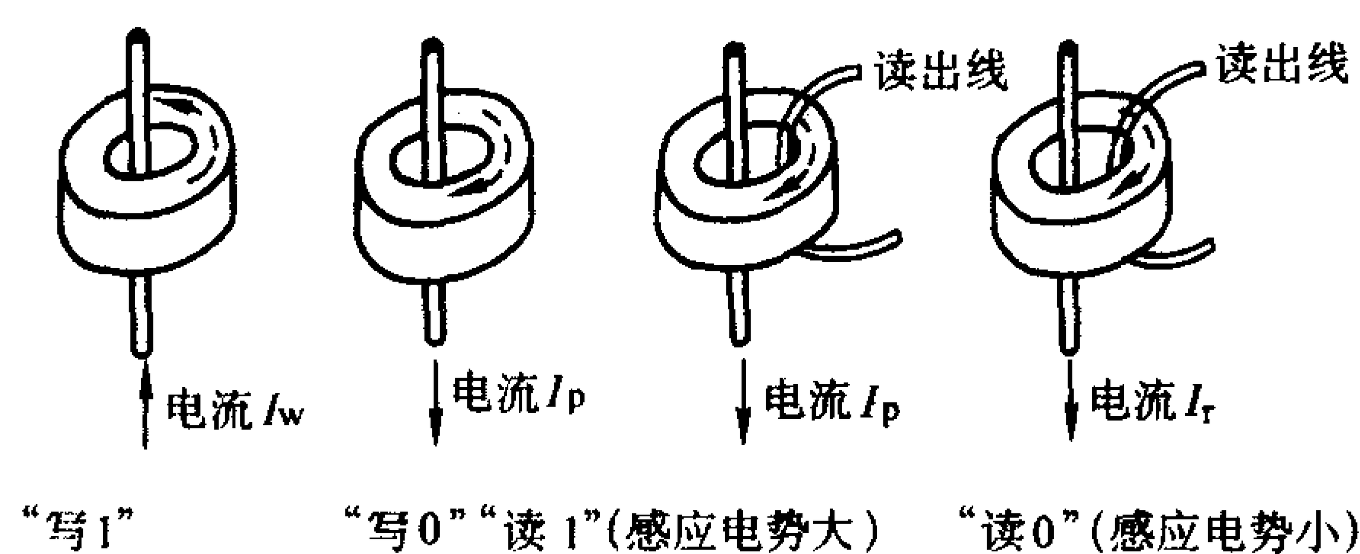


图3.8-31 "写"和"读"信息示意图

因此一般来说，对记忆磁芯的基本要求如下。

1）要求有较大的剩磁比 $R_r = B_r/B_m$。R_r 大，磁滞回线的矩形性就越好。一般矩磁铁氧体材料的 $R_r \geqslant 0.9$。

2）要求有较大的记忆矩形比 $R_s = B(-1/2H_m)/B_m$。R_s 越大，磁滞回线的拐角越接近直角，磁滞回线的斜线越陡，磁芯的抗干扰能力也越强，$_uV_1 - {}_rV_1$、$_wV_0 - {}_uV_0$ 越小。一般矩磁材料的 $R_s = 0.75 \sim 0.9$。

3）要求有较高的脉冲动态矩形比 K（或称信息干扰比），$K = {}_rV_1/{}_wV_0$。K 越大，磁芯的信息稳定性和抗干扰能力就越好。一般矩磁材料的 $K = 5 \sim 10$。

4）要求有较小的开关时间 t_s（或反转磁化时间）。一般都在 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ s左右。

5）要求有较小的矫顽力 ^BH_c。一般 $1/2H_m < {}^BH_c < H_m$，为降低驱动功率，要求 $^BH_c < 800$ A/m。

6）要求有较小的温度系数。使矩磁材料具有较好的温度稳定性。在室外使用时要求能在宽温范围内工作，要求有较高的居里温度 T_c 和较小的损耗。

6.1.3 常见矩磁铁氧体材料

所有的矩磁铁氧体材料一般具有尖晶石结构。这种材料可以分为两大类：自发出现矩形磁滞回线的材料和经磁场退火才获得矩形磁滞回线的材料。虽然前者具有最广泛的用途，然而后者中的某些材料在特殊应用中具有很高的应用意义。

1）Mg-Mn铁氧体　这是一种第一次被报道具有矩磁性的铁氧体，至今仍然是一种最重要的矩磁材料。早就已知，在 $MgO\text{-}MnO_x\text{-}Fe_2O_3$ 系统的较宽的成分范围内都可以得到矩形磁滞回线。但考虑到Mn的价态，这个成分范围一般在 $MgFe_2O_4\text{-}MnFe_2O_4\text{-}Mn_3O_4$ 内。

在 $x MnFe_2O_4 \cdot (0.85-x) MgFe_2O_4 \cdot 0.15Mn_3O_4$ 系统中，随着 $MnFe_2O_4$ 含量的增加，材料的饱和磁化强度也升高，但由于含Mn高的材料在制备上比较困难，通常需要控制炉子中的气氛。

2）Mg-Mn-Zn铁氧体　用Zn取代Mg-Mn铁氧体中的Mg可以在很大程度上改变这种材料的性能。例如室温下，在 $x ZnFe_2O_4 \cdot (0.85-x) MgFe_2O_4 \cdot 0.15Mn_3O_4$ 系统中，开始随着Zn含量的增加，材料的饱和磁化强度增大，当 $x = 0.5$ 时达到最大值。另外，Zn取代使材料的居里温度急剧降低，这是因为 $ZnFe_2O_4$ 是非磁性的。居里温度的降低，其不利的一方面是增大了材料的温度系数；然而有利的一方面是使磁晶各向异性下降，从而与高 B_s 相结合，有利于产生低的矫顽力。

Mg-Mn-Zn铁氧体可以获得较为宽广的性能范围。因而可以满足几乎所有的对矩磁铁氧体的要求，如高速和低速磁心、大的和小的输出电压、高的和低的驱动要求等。主要的缺点是居里温度较低，因而温度系数较大。

3）Mn-Cu铁氧体　较早提出的Mn-Cu铁氧体主要用于快速的记忆磁心。虽然这种铁氧体材料不像Mg-Mn铁氧体那样有多种性能，但由于Mn-Cu铁氧体具有较高的饱和磁化强度，因而磁心尺寸可以做得更小些。

在 $MnFe_2O_4\text{-}CuFe_2O_4\text{-}Mn_3O_4$ 系统一个较宽的成分范围内都有矩磁性出现。但有实用意义的材料一般局限于 $CuFe_2O_4$ 低的一些成分，因为高的Cu含量可以使开关系数显著变大。

在居里温度、矩形度和开关系数等方面，Mn-Cu铁氧体与Mg-Mn铁氧体相似，前者缺点是具有相对高的磁致伸缩。

4）Ni-Mn-Zn铁氧体　Ni-Mn-Zn铁氧体没有获得像Mg-Mn和Mn-Cu铁氧体那样广泛的应用。但由于其具有较高的磁感应强度和很低的温度系数等优点足以弥补它的缺点。

5）Ni-Mn-Fe铁氧体　这种铁氧体的成分区域为 $x NiFe_2O_4 \cdot y MnFe_2O_4 \cdot z Mn_3O_4$，其中 $x = 0.5 \sim 0.7$，$y = 0.05 \sim 0.3$，$z = 0.1 \sim 0.3$。最佳的性能成分为 $x = 0.55$，$y = 0.3$，$z = 0.15$。

6）Li铁氧体　从最早的矩磁铁氧体实验以来就知道Li铁氧体能够获得具有矩形的磁滞回线，然而早期的Li铁氧体只能被勉强地接受。因为它的开关系数高，矩形性也不够突出，但是具有较高的居里温度，因而温度系数较低。

新的Li铁氧体含有一些Mn，其矩形度和矫顽力可以和Mg-Mn铁氧体相比。其开关系数也有一定程度的改善，虽然比Mg-Mn铁氧体要差一些。并且有趣的是，虽然居里温度没有提高，但温度系数却减小了。

7）混合铁氧体　将上述铁氧体体系中的两种或更多种在化学上混合起来，就能获得性能较平均的矩磁铁氧体材料。例如将Li铁氧体和Ni-Zn铁氧体混合起来制造记忆磁心，这种磁心的优点是具有更宽的工作温度范围、更大的输出电压，一个较大的缺点是Ni所导致的较大的磁致伸缩。

1933年就已经知道磁场退火对铁氧体有影响。其中一篇报道是，Co铁氧体和 Fe_3O_4 的化学混合物，在一个纵向磁场中从居里温度降到室温，就能够获得矩形的磁滞回线。虽然具有较长的开关时间，但某些磁场退火的铁氧体材料也具有一些实用价值。

① Ni-Zn-Co铁氧体　若干含有少量Co的铁氧体系统能经受磁场退火而不产生高的矫顽力或长的开关时间。例如，Ni-Zn-Co铁氧体的一个成分范围在经磁场退火后，仍有颇低的矫

顽力和很好的温度系数。对于 $0.008CoO\cdot xZnO\cdot(0.45-x)NiO\cdot 0.542Fe_2O_3$，$x=0.13\sim0.19$，其矫顽力随着 Zn 含量的增加而减小。并且，其高的饱和磁化强度和低的温度系数对于作为开关磁心是有利的。这种材料曾被用于制作磁场退火的、具有特殊性能的变通元件。

② Ni-Fe 铁氧体　除含 Co 铁氧体表现出较强的磁场退火效应以外，Ni-Fe 铁氧体和 Mn-Fe 铁氧体也被证明可以获得较强的感生各向异性。用 Ni-Fe 铁氧体制成的重合电流磁心，除具有低的温度系数外，还有较高的矩形度和类似其他商用磁心的开关时间。

对这种铁氧体磁场退火效应显著的成分范围是 $xNiFe_2O_4\cdot(1-x)Fe_3O_4$，$x=0.4\sim0.8$。为了得到可重复的性能，必须精确控制退火时间、磁场幅度和温度等因素。一般来说，随着退火程度的增加，矩形度增大，但开关时间也增加了。在开关性能方面，退火充分的环与经磁场退火的单晶很相似。

磁场退火矩磁铁氧体明显的缺点是大的应力敏感性和退火处理的高成本。另外，在较高的使用温度下，感生各向异性会发生弛豫，以至于磁心的矩形性变差。

典型的矩磁性铁氧体材料的性能如表 3.8-24 所示。

表 3.8-24　典型矩磁铁氧体材料系统的性能

铁氧体系统	B_r/B_m	$B_{-1/2}/B_m$	$H_c/A\cdot m^{-1}$	$S_w/\mu s\cdot A\cdot m^{-1}$
Mg-Mn	0.9～0.96	0.83～0.95	52～120	约 64
Mg-Mn-Zn	>0.90	—	32～120	16～24
Mg-Mn-Zn-Cu	0.95	0.83	59.2	—
Mn-Cu	0.93	0.76	53.6	6.4
Ni-Mn-Mg	0.95	0.83	—	—
Li-Ni	—	0.78	—	约 80
Li-Cu	—	0.75	—	—
Ni-Mg-Co	—	0.85～0.95	—	208
Ni-Zn	0.84	—	8	—
Ni-Zn-Cu	0.90	—	18.4	—

6.2　磁记录铁氧体材料

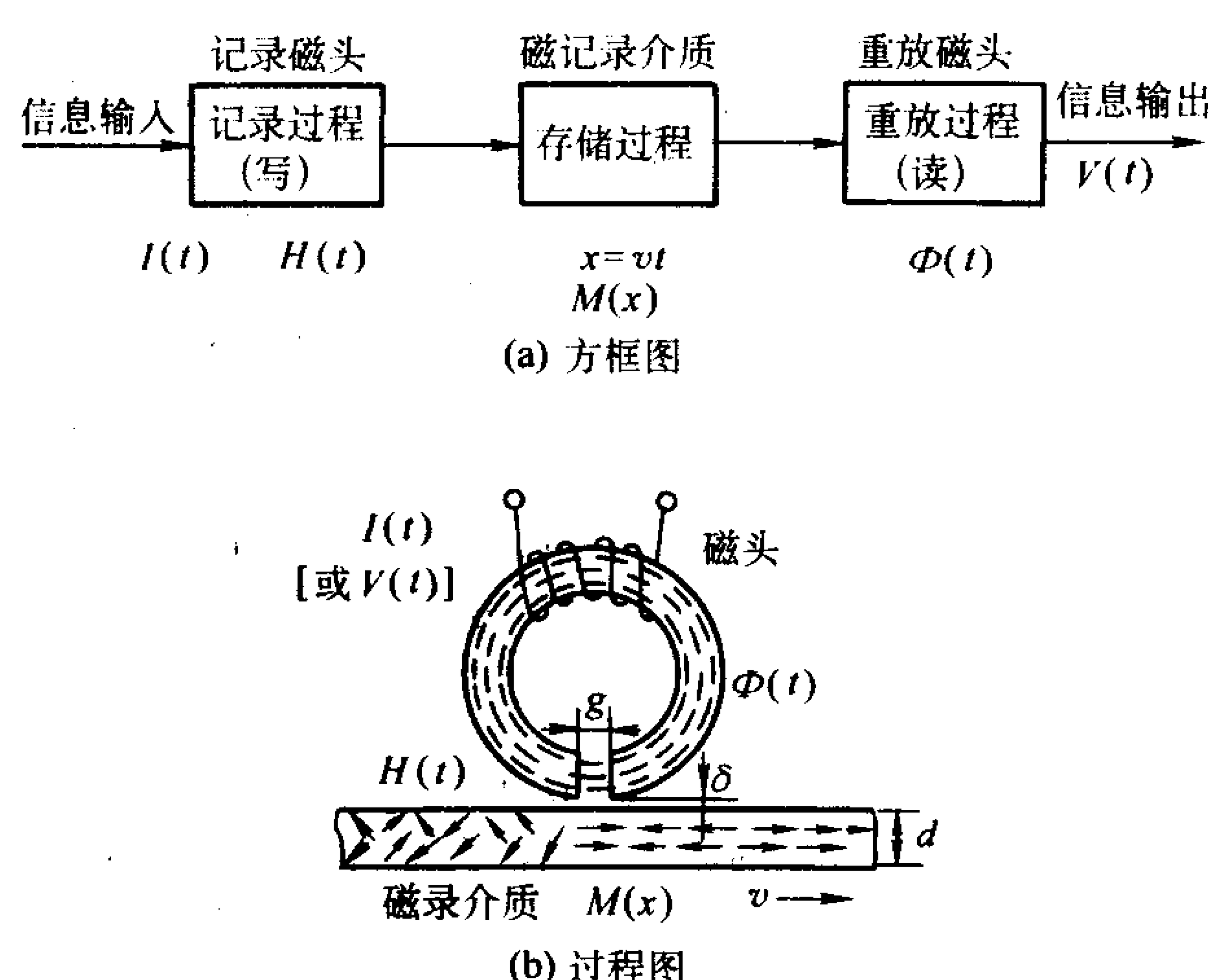
磁记录技术是利用强磁性介质输入、记录、存储和输出信息的技术。磁记录技术在信息技术领域、国防领域、空间探索领域以及日常生活中有着非常广泛的应用。作为磁记录的主要产品有磁带、磁鼓、磁盘等。磁记录铁氧体材料的功能与矩磁铁氧体材料相似，都是用于信息的记录与存储。只不过后者较多地应用于数字信息领域。

磁记录技术是人类最早利用的磁学技术之一。发展到今天，磁记录技术已经有 100 多年的历史了。早在 19 世纪末，就发明了利用永磁钢丝录音的简单装置，因无放大设备，仅能使用耳机。20 世纪 20 年代，随着电子管放大技术的发展，磁录音技术才得到迅速发展。1927 年采用高频偏磁场技术，提高了磁录音的灵敏度和输出，并降低了噪声。30 年代中期，开始采用磁性氧化物和电镀磁介质作磁录音介质，并采用环状磁头。到了 50 年代前后，磁记录逐渐应用于电子计算机的存储装置，从录音发展到记录数字的新领域。紧接着又研制成功 4 磁头的录像机，进一步开辟了新的磁记录领域。

目前，磁记录在许多应用领域里得到了广泛的应用。其中包括磁录音录像、电子计算机的外存储器、各种自动控制与遥控设备中的信息记录与传送、磁印刷、磁全息记录以及磁记录的复制等。同其他通常的记录技术相比较，磁记录具有这样一些特点：①记录和存储的信息密度高、容量大；②信息的输入、输出速度快；③记录和存储的信息既可以长期保留，又可以擦去重新存储；④一步记录，不需其他处理，可随时检验所录信息；⑤信息稳定性高，不易丢失，对温度、湿度等环境因素的影响不灵敏，抗干扰性强；⑥使用寿命长，可多次使用；⑦可以用于全息记录技术；⑧成本低，维护简单，适用于大量生产和使用。

6.2.1　磁记录基本原理

磁记录的过程与基本原理如图 3.8-32 所示。



(a) 方框图

(b) 过程图

图 3.8-32　磁记录的基本原理图

一般磁记录过程可以简述如下：输入的声音、像素、数字等信息以电信号的形式 $I(t)$ 输入到记录磁头的线圈中，使记录磁头的气隙中产生与输入信息相应的变化磁场 $H(t)$，紧靠近气隙并以恒定的速度 v 运动的磁带上的磁记录介质受到这变化磁场 $H(t)$ 的作用，从原来的退磁状态（未存储信息）转变为磁化状态 $M(x)$，也就是将随时间变化的磁场 $H(t)$ 转变为按空间变化的磁化强度分布 $M(x)$。磁带通过气隙后，由于自退磁作用，仍大部分地保存着与输入信息 $I(t)$ 相应的剩余磁化强度分布 $M'(x)$，$M'(x)$ 和 $M(x)$ 两者相差很小。这就是将输入信息记录并存储到磁记录介质的过程，即写入过程。当读出被记录和存储的信息时，要经过与上述过程相反的过程。就是将存储有信息的

磁带以与写入过程相同的速度通过重放磁头的气隙，这时磁记录介质的剩余磁化强度 $M'(x)$ 产生的外退磁场在通过气隙时，便在重放磁头中感生相应的磁通量变化 $\Phi(t)$，因而使绕在重放磁头上的线圈中感生微弱的交变电压 $V(t)$，将这电压 $V(t)$ 经信号放大，即获得与写入信息一致的输出信息。这就是将记录存储在磁记录介质中的信息重放输出的过程，即读出过程。

6.2.2 磁记录材料

磁记录材料分为两类：一类是磁头材料，用它做成写入和读出信息的换能器件，故要求高密度软磁材料；另一类是磁记录介质材料是涂覆在磁带、磁盘等上面的用作记录和存储信息的永磁材料。

磁记录中磁头主要起换能器的作用。因此对磁头材料的主要要求是能量转换效率高，即以最小的输入信号功率使磁头气隙中获得最大的磁化场 $H(t)$。具体要求如下。

1) 最大磁导率 μ_{max} 和饱和磁化强度 M_s 要高，以实现记录效率高，$H(t)$ 强，避免磁头磁饱和。

2) 矫顽力 H_c 和剩余磁化强度 M_r 要低，以减小磁头的磁损耗和剩磁，降低剩磁引起的噪声与非线性。

3) 电阻率 ρ 要高，以降低损耗，改善高频记录的频率响应特性。

4) 起始磁导率 μ_i 要高，以提高重放磁头的灵敏度。

5) 磁导率的截止频率 f_r 要高，以利于高频高速记录，提高使用频率上限。

6) 机械强度要高，提高耐磨性和抗剥落能力，延长磁头使用寿命。

铁氧体磁头材料主要可分为三种：热压多晶铁氧体、单晶铁氧体和取向热压铁氧体。

1) 热压烧结多晶铁氧体　为了提高强度、降低噪声、改善磁性，20世纪60年代中后期发展出了热压烧结的超高密度多晶铁氧体，使得各种磁记录，尤其在高频磁录像磁头方面获得了广泛的应用。

这种技术的特点是将用干法或湿法制备的粉料在 $(9.81\sim49.03)\times10^6$ Pa（$1\times10^6\sim5\times10^6$ kA/m^2）的压力、1 000～1 300℃的温度下进行烧结。这种热压烧结铁氧体具有以下主要优点：密度很高，接近单晶的密度；可以任意调节组分，不像单晶受熔点的限制；磁性能得到改善，如磁导率增加、矫顽力降低、力学强度提高等。目前常用的热压烧结多晶铁氧体材料有用于低频磁记录的 Mn-Zn 铁氧体和用于高频段记录的 Ni-Zn 铁氧体。

2) 立方单晶铁氧体　为了避免多晶铁氧体的细孔和剥落对磁头性能的有害影响，可采用 Mn-Zn、Ni-Zn 单晶作磁头材料。其耐磨性比热压多晶铁氧体要好。但单晶的缺点是磁性及其他物理性能呈现各向异性，影响磁头制品的均匀性和互换性。单晶磁头的噪声比多晶磁头稍大，如果在生长 Mn-Zn 单晶过程中掺入少量 SnO_2，可降低壁移引起的噪声并提高耐磨性。另外在 Mn-Zn、Ni-Zn 单晶生长过程中必须注意成分不均匀，Zn 挥发以及另相析出等问题。

3) 六方单晶铁氧体　随着电子技术、通信技术的发展，磁记录所要求使用的频率也越来越高。要求使用频率在数十兆甚至数百兆的磁记录装置已经出现，因此必须提高磁记录材料的截止频率。比较合适的材料系统是磁铅石型六角晶系铁氧体。例如，由助熔剂法生长的平面六角晶系 $Zn_2YBa_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ 单晶体，其易磁化方向在六角平面内，截止频率高。30 MHz 下的起始磁导率约为 200。这种材料目前的研究工作还较少，但是，随着磁记录设备高频化的发展，这种材料越来越引起人们的注意。

各种典型的铁氧体磁头材料如表 3.8-25 所示。

表 3.8-25　典型磁头材料的主要性能

材料	组分(质量分数)/%	直流起始磁导率 μ_0 (0)	4 MHz 起始磁导率 μ_0 (4)	饱和磁感应强度 B_s/T	矫顽力 H_c/A·m^{-1}	电阻率 ρ /Ω·cm	居里温度 θ_f/℃	维氏硬度	密度 /g·cm^{-3}	孔隙率 /%
普通	MnO-ZnO-Fe_2O_3 25-10-65	1 000	—	0.38	40	103	190	500	4.9	<5
高密度	NiO-ZnO-Fe_2O_3 11-22-67	850	550	0.39	32	107	125	600	5.3	<1
热压	MnO-ZnO-Fe_2O_3 15-15-70	2 000	800	0.40	8	>102	150	650	5.1	<0.5
热压	NiO-ZnO-Fe_2O_3 18.9-13.6-67.5	250	250	0.40	80	>106	350	750	5.3	<0.1
单晶	MnO-ZnO-Fe_2O_3 18-14-68	1 000	500	0.34	16	>0.1	150	600	5.1	0
单晶	$Zn_2YBa_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$	600～1 400	600～1 400	0.244～0.276	—	24～480	107～127	—	5.46	0

6.2.3 磁记录介质材料

要使磁记录和存储的信息稳定可靠，要求记录介质为矩形性好的永磁材料。具体要求如下。

1) 矫顽力 H_c 要适当高，以有效地存储信息，抵抗环境干扰，减小剩磁状态的自退磁效应，提高记忆密度。

2) 矩形性好，即 M_r/M_s 和 H_c/H_r 要高，磁滞回线接近矩形，以减小自退磁效应，使介质中保留较高的剩磁，提高记录信息的密度和分辨力，从而提高信号的记录效率。

3) 饱和磁化强度 M_s 要高，以获得高的输出信号，提高单位体积的磁能积，提高由形状各向异性导致的矫顽力。但 M_s 过高会增强自退磁效应，因此，M_s 要适当高。

4) 温度系数小，老化效应小，以保证在宽温、长期条件下稳定存储。

磁记录介质材料可分为三类：铁氧体和其他强磁氧化物微粉、强磁金属微粉、强磁金属薄膜。这里仅介绍属于第一类的介质材料，即 γ-Fe_2O_3、Fe_3O_4 和 CrO_2。

(1) γ-Fe_2O_3

这是目前使用最多的一种磁记录介质。γ-Fe_2O_3 的晶体结构是包含空位缺陷的尖晶石型结构。X 射线衍射和中子衍射已经证实，γ-Fe_2O_3 的化学式可以写为 Fe_8^{3+} [($Fe_{4/3}^{3+}$ $\Delta_{8/3}$) Fe_{12}^{3+}] O_{32}，其中 Δ 为空位，[ ] 为八面体晶位，( ) 为八面体晶位中 1:3 分布的一种组元，这同有序 Li 铁氧体相类似。

γ-Fe_2O_3 的磁晶各向异性常数较小，K_1 为 -4.64×10^3 J/m^3，择优取向为 [111] 方向。由于 K_1 小，其微粉的矫顽力的提高必须依靠形状各向异性，因而力求做成针形 γ-Fe_2O_3 微粉。其长轴多为 [110]，轴比是 5～10。代表值是 0.6 μm、轴比 6 或 0.5 μm、轴比 5，H_c = (2～3.2) × 10^4 A/m，$\sigma_s = 9.3\times10^{-5}$ Wb·m/kg，d = 4.88～5.24 g/cm^3，M_s = (35～42) × 10^4 A/m，剩磁比 $M_r/M_s\approx0.75$，居里温度为 591℃。另外还可采用磁场取向的方法提高介质的剩余磁化强度和矩形比，用少量 Co 取代 Fe 的方法，或者在 γ-Fe_2O_3 表面包覆 $CoFe_2O_4$ 的方法改善 γ-Fe_2O_3 的性能。

γ-Fe_2O_3 针状微粉的制备方法一般经过 4 个步骤。①由 $FeSO_4$ 溶液和弱碱溶液在通氧和控制 pH 值、温度的条件下生成浅黄色沉淀 α-FeOOH（铁黄）：$4FeSO_4 + 8NaOH + O_2 \longrightarrow 4\alpha\text{-}FeOOH + 4Na_2SO_4 + 2H_2O$。②在 200℃ 将 α-FeOOH 去水，获得弱铁磁性的红色 α-Fe_2O_3 微粉：$2\alpha\text{-}FeOOH \longrightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3 + H_2O$。③将 α-Fe_2O_3 在 300～400℃的氢气中还原获得亚铁磁性的黑色 Fe_3O_4 微粉：$3\alpha\text{-}Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$。④将 Fe_3O_4 微粉在 200～250℃下进行氧化，得到红褐色 γ-Fe_2O_3 微粉：$4Fe_3O_4 + O_2 \longrightarrow 6\gamma\text{-}Fe_2O_3$。

包覆 Co 的磁粉的制备方法是用 α-FeOOH（或 Fe_3O_4、γ-Fe_2O_3）作原料，先将其溶于水中搅拌均匀，再加入 $CoSO_4$ 和 NaOH，经反应则在其表面形成 Co(OH)$_2$ 沉淀：$CoSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Co(OH)_2 + Na_2SO_4$；然后与 Fe_2O_3 反应生成 Co 铁氧体：$Co(OH)_2 + Fe_2O_3 \longrightarrow CoFe_2O_4 + H_2O$。然后再按 α-FeOOH（或 Fe_3O_4、γ-Fe_2O_3）的制备工艺制成包覆 Co 的 γ-Fe_2O_3 的铁氧体微粉。

(2) Fe_3O_4

这种磁记录介质可以在制备 γ-Fe_2O_3 的过程中得到。室温下，H_c = (2～3.2) × 10^4 A/m，$K_1 = -1.1\times10^4$ J/m^3，$K_2 = -2.8\times10^4$ J/m^3，$M_s = 4.8\times10^4$ A/m，剩磁比 $M_r/M_s\approx0.7$，居里温度为 575℃。利用少量 Co 取代 Fe 可以提高材料的矫顽力；也可借不同程度的氧化度来获得固溶体，从而改变矫顽力。但与 γ-Fe_2O_3 相比，Fe_3O_4 的温度稳定性交叉，易受氧化，具有显著的调节效应（需多次循环磁化才能达到可重复的稳定磁状态）等缺点。

(3) CrO_2

CrO_2 为金红石型四角晶系结构的铁磁性物质，是一种高矫顽力、低居里点的磁记录介质，一般 H_c = (3.6～4.8) × 10^4 A/m，θ_f = 120℃。采用高温（约 400～525℃）、高压 [(5～30 × 10^7 Pa] 热分解 CrO_3 的方法可制得针状微粉（长约 3～10 μm，宽约 1～3 μm）。如果加催化剂（如 Sb_2O_3 或 RuO_2 等）还可使温度和压力降低，获得更细的针状微粉。其 M_s = (44～48.5) × 10^4 A/m，$K_1 = 2.5\times10^4$ J/m^3，θ_f = 120℃，$M_r/M_s\approx0.8～0.9$。加不同催化剂时，H_c 不同，在 CrO_2 中掺 Te、Sn、Sb、Te + Se、Te + Fe 或 Sb + Fe 可使矫顽力显著增加。这种材料用在热磁复制中具有较高的效率。

各种典型的铁氧体磁记录介质材料如表 3.8-26 所示。

表 3.8-26 磁记录介质材料的主要性能

材料	饱和磁矩 σ_s /mT·cm^3·g^{-1}	饱和磁化强度 M_s/T	居里温度 θ_f/℃	磁晶各向异性常数 K/J·m^{-3}	最大矫顽力 H_c/kA·m^{-1}	矩形比（取向）M_r/M_s
γ-Fe_2O_3	7.4	0.04	590	-4.64×10^3	30.4	0.75
Fe_3O_4	8.4	0.047 8	575	-1.1×10^4	36	0.70
γ-$Co_xFe_{2-x}O_3$						
$x=0.04$	5.0	0.023 3	—	1×10^5	32	0.70
$x=0.06$	4.4	0.020 5	—	—	48	0.70
CrO_2	9.0	0.044	117	2.5×10^4	48	0.8～0.9

6.3 磁泡铁氧体材料

某些强磁材料的性能和线度满足一定条件时，在一定的外加磁场作用下，其反磁化畴变为圆柱形的磁畴，如图 3.8-33 所示。如果从畴的轴线方向看去，这些圆柱畴在材料表面好像浮着的一群圆泡，故成为磁泡。这样的磁泡可以凭借外加一定的电路或者控制磁路中磁场的大小和分布而产生、传输和消失。材料中一定位置处于有无磁泡代表两种稳定而可控制的状态，因而可以利用磁泡材料来完成信息的存储和逻辑运算的功能。

一般来说，磁泡是在薄片或薄膜的强磁材料中产生的。其产生的条件是要求饱和磁化强度和垂直于膜表面的单轴各向异性的大小、膜的厚度以及外加垂直于膜的磁场强度都具有适当的数值。这时，圆柱形磁畴的轴线也垂直于片和膜的表面，并在两个表面都出现磁泡。如果磁化强度具有一定的分布，则圆柱形磁畴的高度可以小于膜的厚度，从而只在一个表面出现磁泡，这种磁畴结构被称为磁半泡。

早在 1959 年，便在钙钛石型铁氧体 $YFeO_3$ 薄片上利用法拉第旋转效应观察到了圆柱形的磁畴结构（图 3.8-33），但当时并未引起注意。直到 1967 年才发表了对于一系列钙钛石型 $RFeO_3$（R 为稀土元素）的磁泡畴结构的实验和理论研究结果，并着重指出了这种磁泡畴结构可以执行信息的存储、逻辑运算和传输功能，接着又研究了磁铅石型铁氧体。1970 年又发现了若干石榴石型铁氧体的单轴各向异性，这是研究工作做得较多、性能较好的一类磁泡材料。

在电子计算机等信息处理技术中，应用磁泡器件有许多较为显著的特点：能在多种磁性材料中获得稳定的磁泡畴结构；可以采用多种磁路结构控制磁泡的产生、移动和消失，有利于信息处理；可采用多种磁效应，如磁光效应、磁电阻效应、霍尔效应等检测磁泡信息；磁泡直径可以控制到几微米以下，可以获得很高的信息密度；磁泡存储信息具有非易失性，并且耐辐照能力强；磁泡技术是一种薄膜技术，故设计上可以集成化；还有功耗低等优点。但是磁泡存储的速度不够高，值得进一步研究。

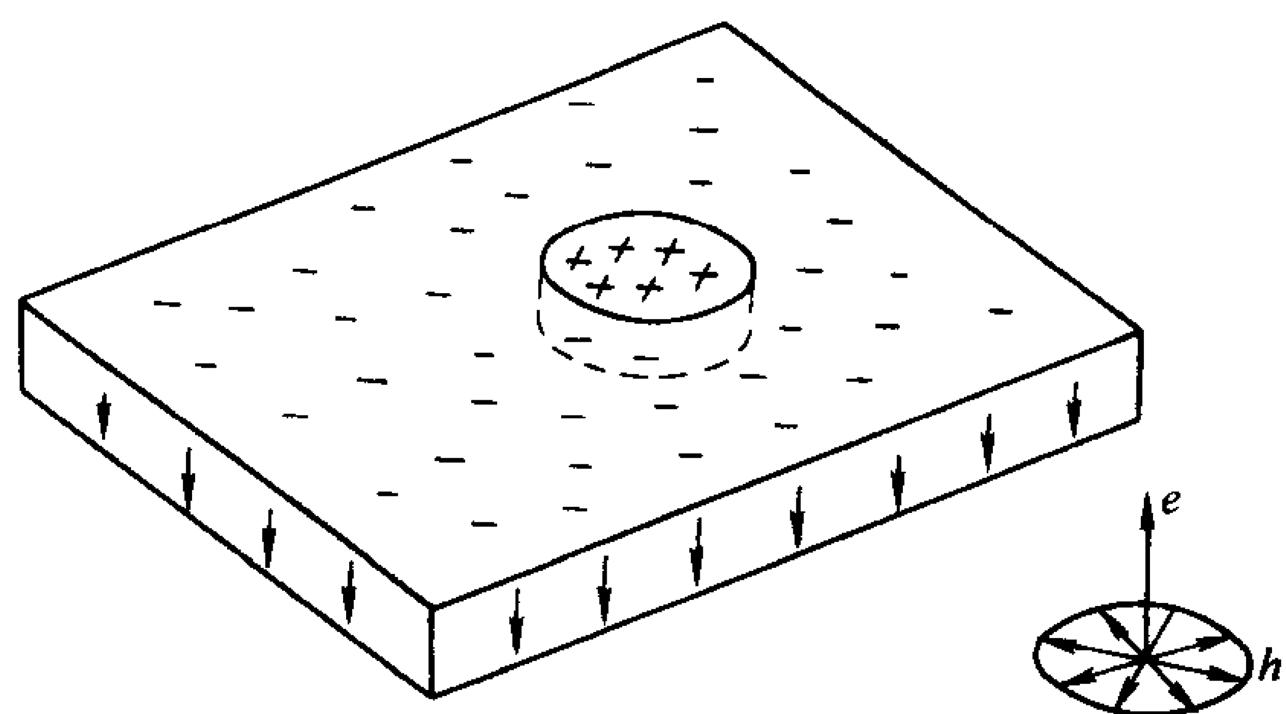


图 3.8-33 圆柱形磁畴示意图

现在磁泡材料主要采用薄膜技术制备。如晶态磁泡薄膜一般采用各种外延生长法，包括气相外延法、液相外延法以及共沉淀溶液外延法和溅射外延法等；非晶态磁泡薄膜主要采用溅射法制备。

主要的磁泡材料有石榴石型铁氧体、钙钛矿型正铁氧体、磁铅矿型铁氧体等。

6.4 磁致伸缩铁氧体材料

磁致伸缩材料是利用铁磁物质的磁致伸缩特性，将电能转换为机械能，或将机械能转换为电能的一类磁性材料。这类材料一般有两大类：镍及镍铁合金、铁氧体材料。磁致伸缩铁氧体材料主要用于各种超声器件，如超声探伤器、超声钻头、超声焊接器等；以及各种水声器件，如声纳、回声探测仪等；这种材料还被应用于机械滤波器、混频器、压力传感器以及超声延迟线等方面。

磁致伸缩效应很早就被发现了，例如线性磁致伸缩效应发现于 1842 年，扭转磁致伸缩现象发现于 1883 年。磁致伸缩材料的应用也较早，例如 1928 年有人就指出，利用磁致伸缩振荡来稳定电子管发生器的频率。磁致伸缩铁氧体材料最初是应用在滤波器方面，现在这种材料的应用越来越广泛，已经与压电材料有着几乎相同的应用领域。

一般来说，磁致伸缩材料的性能指标包括以下几个方面。

① 较高的磁致伸缩系数 λ。这是衡量材料单位面积上所能承受功率的一个量度。

② 一定的灵敏度常数 d。这是衡量在恒压强作用下、单位磁场产生的磁致伸缩的变化。

③ 较高的机电耦合系数 K。K^2 是表征能够转换为机械能的磁能与材料中的总磁能之比。

④ 要求高电阻率 ρ、高密度 d、高品质因数 Q 以及温度、振动稳定性和机械强度等。

与金属及合金磁致伸缩材料相比，铁氧体磁致伸缩材料具有以下特点。

① 电阻率高，因而不需分层叠片，能有效避免高频损耗。

② 机械品质因数 Q 高达 2 000 ~ 8 000，适合作机械滤波器。

③ 电声效率（辐射功率与总功率之比）高达 93%，而金属仅有 60% ~ 70%。

④ 但由于铁氧体有一定的气孔率，因而降低了强度，限制了辐射功率。

⑤ 居里温度相对较低，温度稳定性不如金属好。

磁致伸缩系数最大的铁氧体是 $CoFe_2O_4$，其次是 Fe_3O_4。但前者的 K_1 太大，需要在很大的交变磁场下才表现出磁致伸缩效应，因而未被采用；后者的电阻率太低，耐振性差，也未被选用。目前应用较为普遍的磁致伸缩铁氧体材料，主要有 Ni-Zn 铁氧体系统，以及 Ni-Cu、Ni-Cu-Zn 和 Ni-Mg 铁氧体系统等。

6.5 磁敏感铁氧体材料

某些铁氧体材料在外界环境如温度、湿度等条件变化的条件下，其某些性能参数会发生变化。利用这种性质，可以制成热敏铁氧体器件或湿敏铁氧体器件等。

热敏铁氧体器件是利用 Mn-Zn 铁氧体的磁导率或饱和磁化强度随温度变化而有陡峭的突变特性而制成的。经常利用的是材料在居里温度上下、铁磁性会消失和恢复的性质。这种材料主要要求 μ_i-T 曲线在居里温度处变化陡峭，以保证热敏器件有较高的温度灵敏性，这可以通过加入特殊的添加剂来改善；另外要求材料系列具有不同的居里温度，以满足不同工作温度的要求，这可以改变配方中 Zn 的含量来调整居里温度。热敏铁氧体器件可用于各种温度控制器、多谐振荡器、温度补偿器、热磁发动机以及热动、热监视装置等自动控制器件。

湿敏铁氧体器件是利用某些铁氧体的多孔性和表面吸湿后电阻率呈直线下降的特性而制成的。用 $Ni_{1-x}Fe_{2+x}O_4$、Li 铁氧体等材料制成的湿敏器件也称半导体湿度计，能解决 −30 ~ 90℃、相对湿度为 0 ~ 100% 的湿度测定。由于铁氧体耐腐蚀，故用在易受污染的大气环境和海上。

6.6 巨磁阻材料

材料的电阻随着外加磁场的变化而变化的效应称为磁阻效应。许多金属以及复合氧化物都具有磁阻效应。一般材料的磁电阻随磁场的变化率很小，通常小于 1%，而某些材料具有异常大的磁电阻，甚至高达百分之几十，这种材料称为巨磁阻材料。对于巨磁阻材料，导致磁阻变化因素的微小变化即可使材料的电阻值发生很大的变化，因此可以用来探测微弱的信息。

至今发现很多种材料具有巨磁阻效应，但不同类别的材料之间，材料的特性不同，产生巨磁阻的机理也不一样。其中主要有钙钛矿型稀土锰酸盐巨磁阻材料。

1993 年，在钙钛矿结构的稀土锰酸盐材料中发现了巨磁阻效应。这种材料的化学式为 $Ln_{1-x}A_xMnO_3$，Ln 为稀土，A 为二价阳离子。此后，对各种形式的锰氧化物，包括单晶、多晶粉末、薄膜等不同形态，进行了大量的研究工作。主要材料系统有 Nb-Pb-Mn-O、La-Ba-Mn-O、La-Ca-Mn-O 以及 La-Sr-Mn-O 等。

对于 $La_{1-x}A_xMnO_3$，通常温度下都是绝缘体，而且电阻率随着温度的下降而增大。在 $0.1 < x < 0.5$ 的范围内具有铁磁性，在居里温度以上是绝缘体，居里温度以下显示出金属特性，电阻率随温度的下降而减小。发生绝缘体-金属转变。当外磁场使这种材料的磁通达到 6 T 时，电阻率急剧下降。并观测到百分之几十甚至接近百分之百的巨磁阻。这类材料产生磁电阻的原因正在研究中，仅在双交换、晶格畸变、磁定域化等机理方面有一些了解。

由于这类材料具有突出的巨磁阻效应，因此在磁记录、磁探测以及传感器方面均具有巨大的潜在应用价值，从而受到了国内外科研机构的极大重视。

编写：岳振星（清华大学）
白　洋（清华大学）
赵宏杰（清华大学）

第9章　生 物 陶 瓷

生物陶瓷（bioceramics）是生物医用材料的重要组成部分，在人体组织的缺损修复及重建已丧失的生理功能方面起着重要的作用，主要用于人体骨骼-肌肉系统的修复和替换，也用于心血管系统的修复以及药物运达和缓释载体。材料可分为单晶、多晶；致密、多孔；单相、多相等不同显微结构及宏观结构形式。

生物陶瓷很早就用于人体，1808 年人们已将陶瓷用于镶牙。1892 年，Dreesman 发表了第一例临床报告，使用的是熟石膏，作为骨的缺损填充材料，但由于微细的硫酸钙晶体具有较大的比表面积，在许多情况下，石膏消耗（或者从损伤处清洗掉）很快、以至不能起到应有的效果。生物陶瓷的发展主要是在 20 世纪 60 年代以后，1963 年和 1964 年，多晶氧化铝陶瓷分别临床用于骨矫形和牙种植。1969 年，热解碳涂层临床用于人工心瓣膜成功，此后各种类型的碳素涂层发展成为心血管系统修复的重要材料。1969 年，美国佛罗里达大学的 L.Hench 教授，成功地研究了一种生物玻璃，可用于人体硬组织的修复，能与生物体内的骨组织发生化学结合，从而开创了一个崭新的生物医用材料研究领域——生物活性材料，它具有良好的生物相容性。人体组织可长入并同时发生牢固的键合。J.Klawitter、S.Hulbert 等均为此类研究的开拓者，研究了生物组织在多孔材料中的生长过程、界面反应以及围绕植入物的组织行为等，有些研究成果和研究方法仍具有一定的指导作用。1971 年羟基磷灰石陶瓷应用成功，从此开始了生物活性陶瓷发展的新纪元。1971 年又开始对可吸收生物陶瓷进行了广泛的临床应用研究。开创性的工作是由 Smith 进行的，Driskell 则进行了深入的研究。Driskell 等报道了β-$Ca_3(PO_4)_2$ 多孔陶瓷植入生物体后，能被迅速吸收，并发生了骨置换，因此有人称之为可吸收陶瓷（absorbale ceramic），按照国外有关文献的报道，有些学者将其翻译为生物可降解陶瓷。Rahn、Radentz 和 Groot 等曾报道了它们的一些成功应用。李世普教授等自 20 世纪 70 年代末开始，历经十几年的研究，研制成功β-$Ca_3(PO_4)_2$ 复合型降解陶瓷，就其降解速率及降解机理进行了深入的研究，成功地应用于临床。生物陶瓷复合材料的发展主要在 20 世纪 70 年代以后，大量工作集中于 80 年代。目前生物陶瓷复合材料已有多种产品达到临床应用，因其可参与构建新骨形成过程，已投放市场，已成为生物陶瓷研究中最活跃的领域。进入 20 世纪 90 年代，生物陶瓷研究的一个重要特点是与生物技术相结合，在生物陶瓷中引入活体细胞与生长因子，以及赋予生物陶瓷以药理作用。

根据生物陶瓷植入生物体内引起的组织－材料反应，生物陶瓷可分为 4 种。①近于惰性生物陶瓷：暴露于生物环境中几乎不发生化学变化，引起的组织反应是材料周围形成厚度不同的包囊性纤维膜，在植入体内有尽量小的免疫反应并长期维持其功能。典型的有氧化铝生物陶瓷、氧化锆生物陶瓷、玻璃碳、低温各相同性（LTI）碳和超低温各向同性（ULTI）碳等。②表面生物活性陶瓷：植入体内可以和周围环境发生良性生理作用，并与组织在界面上化学键性结合。有磷酸钙基生物陶瓷、生物活性玻璃陶瓷等。③可吸收生物陶瓷：可在生物环境作用下被降解和吸收，并随之为周围新生的组织所代替，有磷酸三钙生物陶瓷等。④生物陶瓷复合材料：所引起的组织-材料反应决定于其组成和结构。

从生物陶瓷材料与金属、高分子医用材料的不同特性可以看出，尽管生物陶瓷材料有自身的缺点，但也明显表现出许多优良特性。此类材料的研究起步较晚，且仍然存在着这样或那样的问题，但由于其良好的物理、化学及生物学相容性能，在短短的十几年间已取得了大量的研究成果。生物陶瓷材料的研究与临床应用，已从短期的替换和填充，发展成为永久性牢固植入，从生物惰性材料发展到生物活性材料、生物可降解材料及多相复合材料。现在生物陶瓷材料已广泛用于人工牙齿（根）、人工骨、人工关节、固定骨折用的器具、义眼座等。生物医用无机材料的研究方兴未艾，它在未来的生物医用材料中必将占有重要位置。近十年以来，由于世界各国认识到研究开发生物陶瓷的重要性，加大资金投人，使更多的材料应用于临床。本章重点介绍研究比较成熟和临床使用比较广泛的生物陶瓷材料，目的是通过对前人工作的了解进而开拓新的思路，开发出新型的生物陶瓷，以满足人们生活水平不断提高的需要。

1　生物惰性陶瓷

1.1　氧化物陶瓷和非氧化物陶瓷

1.1.1　氧化物陶瓷

（1）氧化铝的晶体结构和物理性能

氧化铝有许多同质异晶体。根据研究报道过的变体有十多种，但主要有三种，即 γ-Al_2O_3、β-Al_2O_3 和 α-Al_2O_3。氧化铝的晶型转化关系如图 3.9-1 所示。它们结构不同，因此性质也不同。

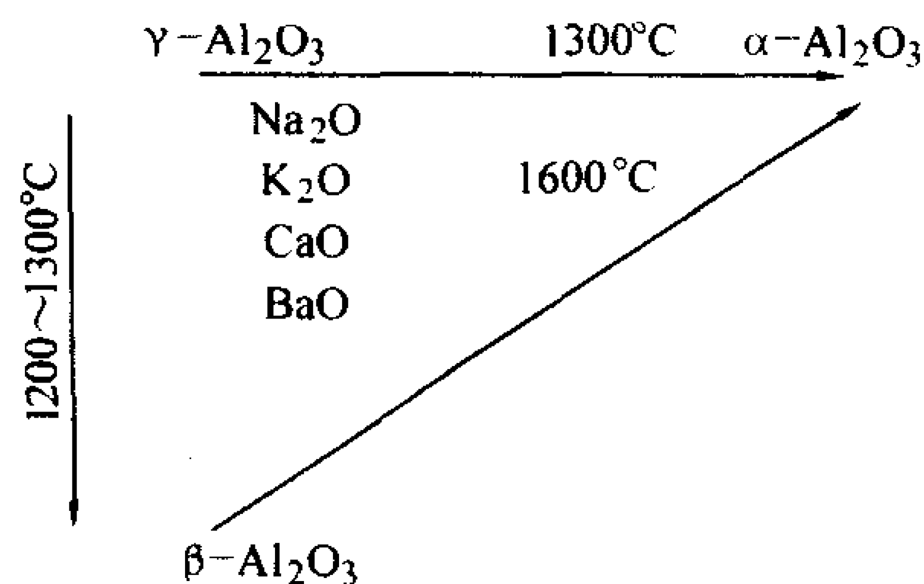


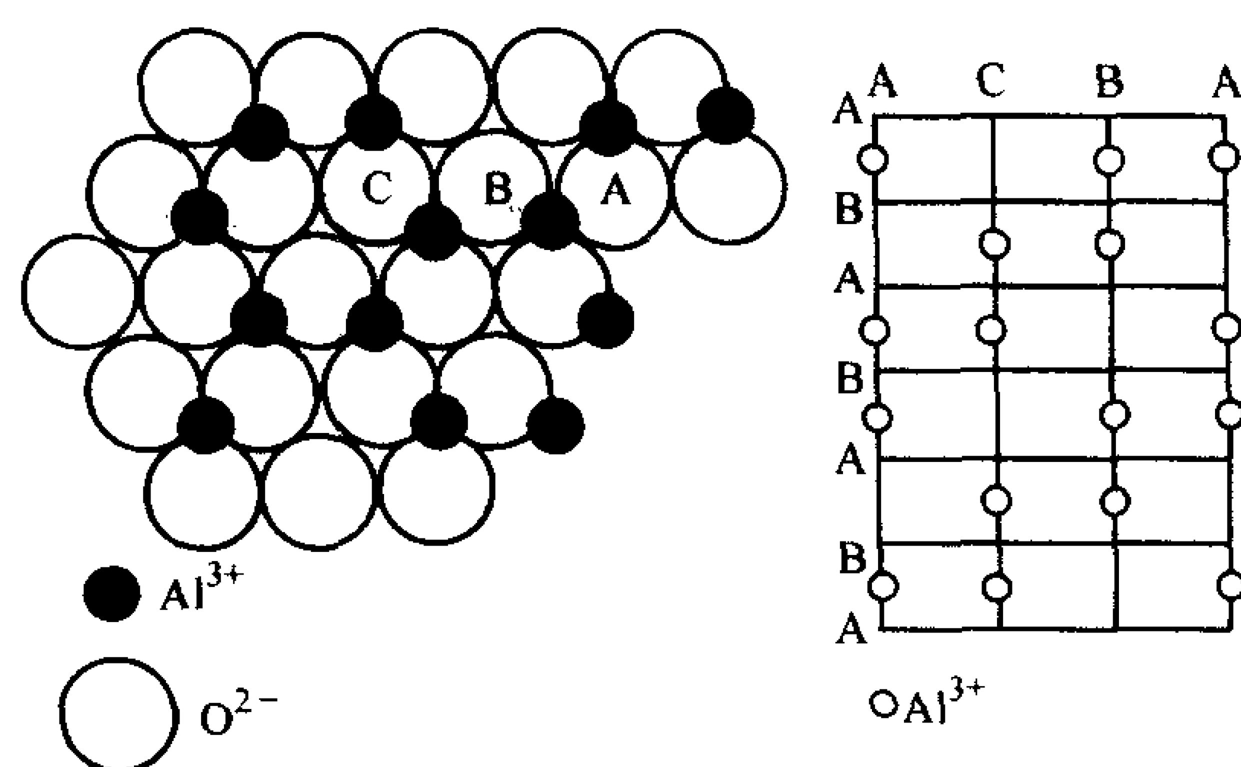
图 3.9-1　氧化铝的晶型转化关系

γ-Al_2O_3 属尖晶石型（立方）结构，氧原子按立方密堆积，铝原子填充在间隙中。它的密度小，不溶于水，但能溶于酸和碱，并具有很大的表面积。γ-Al_2O_3 具有很强的吸附能力和催化活性，可作为吸附剂和催化剂。在高温下不稳定，在自然界中不存在。由于是松散结构，因此可利用 γ-Al_2O_3 来制造多孔特殊用途的材料。

γ-Al_2O_3 是一种 Al_2O_3 含量很高的多铝酸盐矿物。它的化学组成可以近似地用 $RO\cdot6Al_2O_3$ 和 $R_2O\cdot11Al_2O_3$ 来表示（RO 指碱土金属氧化物，R_2O 指碱金属氧化物）。其结构与尖晶石相似，由碱金属或碱土金属离子如 $[NaO]^-$ 层和 $[Al_{11}O_{12}]^+$ 类型尖晶石单元交叠堆积而成，氧离子排列成立方密堆积，Na^+ 完全包含在垂直于 c 轴的松散堆积平面内，在这个平面内可以很快扩散，呈现离子型导电。

α-Al_2O_3 是三种形态中最稳定的晶型，在自然界只存在 α-Al_2O_3，如天然刚玉、红宝石、蓝宝石等矿物。氧化铝陶瓷是指主晶相为刚玉（α-Al_2O_3）的陶瓷材料，具有稳定的结构，属于三方晶系，氧离子作六方密堆积，即 ABABAB…两层重复型，6 个氧离子（离子半径为 0.132 nm）围成一个八

面体，八面体中心空隙处填入一个离子半径较小的铝离子（离子半径为0.057 nm），即铝离子的配位数为6，铝离子之间必须距离最远，以减少静电斥力，有利于结构稳定性，如图3.9-2所示。由于铝离子是正三价，氧离子是负二价，按配位数每个氧离子分得1/2价的铝离子，所以每个氧离子周围要有4个铝离子才能平衡。根据铝离子和氧离子的电负性差值 $\Delta X = 3.5 - 1.5 = 2.0$ 可知，Al－O键离子键成分占60%以上，氧化铝是一种强离子键的化合物，因此它的熔点高（2050℃）、莫氏硬度为9、离子扩散系数低［铝离子在1700℃时的扩散系数为 10^{-11}/（$cm^2 \cdot s$）］。刚玉的单位晶胞是面心的菱面体，晶胞特征为 $a_0 = 0.512$ nm，$\alpha = 55°17'$，同时包含两个 Al_2O_3 分子。刚玉晶体结构紧密，单晶真密度为3.96 g/cm³。在刚玉结构中，由三个氧离子组成的面是两相邻的八面体所共有，整个晶体可以看成是无数个八面体［AlO_6］通过共面结合而成的大“分子”，故它的稳定性较大。刚玉中键力各向分布比较均匀，不宜从某一方向裂解。由此可见，刚玉晶体就是由这种结构紧密、离子键强度很大的一定数量的晶胞组成，使刚玉瓷具有机械强度高、耐高温、耐化学侵蚀等特性。



(a) 刚玉结构中铝离子填入氧离子密堆积所形成的八面体间隙　(b) 刚玉结构的立体式模型(平行线代表氧离子密堆积层)

图3.9-2 刚玉晶体结构示意图

氧化铝陶瓷包括的范围比较广，其中 Al_2O_3 含量在45%以上均属氧化铝陶瓷。按 Al_2O_3 的不同质量分数称其为75瓷、95瓷、99瓷、99.97瓷。氧化铝陶瓷的硬度较高，其力学性能取决于纯度、晶粒大小及工艺制度。氧化铝陶瓷表面抛光度可达0.07～0.15 μm。Al_2O_3 含量对瓷体性能的影响见表3.9－1。

表3.9-1 Al_2O_3 含量对瓷体性能的影响

性能指标	Al_2O_3 含量/%								
	60	65	72	80	85	90	95	97	99
抗压强度/MPa	400	420	500	660	800	940	1 110	1 150	1 200
抗弯强度/MPa	83	106	125	134	151	187	219	248	247
弹性模量/MPa	108	120	146	230	271	318	321	365	400

作为生物医学材料，氧化铝陶瓷主要有以下的优良性能：

1）机械强度高，尤其是抗压强度；

2）硬度高，耐磨性好；

3）优良的物理化学稳定性和抗腐蚀，能在体液环境中长期稳定存在；

4）优良的生物相容性，在人体内呈生物惰性，对人体几乎无不良影响。

氧化铝陶瓷正是因为其一系列优良的性能而受到重视，但其制备难度大，烧结温度通常在1 700～2 000℃且往往需要热压、气氛或真空条件。并且与其他陶瓷材料一样，一般氧化铝陶瓷弯曲强度和韧性较低，在使用过程中，尤其是在应力分布不均匀时，易产生脆性断裂，从而影响到其优良性能的发挥并降低了瓷体的使用寿命。

（2）氧化铝生物陶瓷的添加剂

氧化锆（ZrO_2）陶瓷和氧化铝陶瓷具有良好的化学和物理相容性，它们的性能（力学性能、热导率、硬度和弹性模量）又有较强的互补性，因此，ZrO_2-Al_2O_3 复相陶瓷可以取长补短。往氧化铝基质中添加 ZrO_2 来提高氧化铝的韧性，这样的复相陶瓷被称为ZTA（zirconia-toughened alumina）。ZTA材料是自发现 ZrO_2 相变增韧机理以后，较早将其应用到其他陶瓷的一个实例。通过 ZrO_2 的增韧作用，使氧化铝陶瓷材料的力学性能获得大幅度提高。由于氧化铝弹性模量较高，对 ZrO_2 有较强的约束力，因此应力诱导相变增韧机理在ZTA中可以得到较好发挥。

纯氧化铝陶瓷实际上很难烧结，其烧结温度通常在1 700～2 000℃，且常需要热压、气氛或真空条件。为了降低氧化铝的烧结温度，改善其烧结性能，应根据不同的要求加入不同类型和剂量的添加剂，以降低烧成温度，促进烧结。氧化铝陶瓷的烧结是基于扩散传质机理，添加剂的作用通常是造成晶格缺陷或在较低温度下形成少量液相，从而加速扩散过程，促进烧结。当添加剂的金属阳离子半径比 Al^{3+} 半径大，而且浓度较高时，多数情况下是与 Al_2O_3 反应生成第二晶相，或者以杂质形式富集于晶界，造成晶界物质成分和高温黏度的变化，起着钉扎作用而阻碍晶界迁移，使晶粒的形态和大小均发生变化，改变了瓷坯结构因素的配比关系，导致瓷坯显微结构和材料性能的改变。

氧化铝陶瓷的烧结添加剂归纳起来大致可以分为两大类：一类能与 Al_2O_3 形成固溶体，另一类能在晶界生成液相。第一类是固相烧结添加剂，一般为变价氧化物，如 TiO_2、Cr_2O_3、Fe_2O_3 等。由于其晶格常数与 Al_2O_3 的相接近，因此通常能与 Al_2O_3 生成固溶体。同时它们是变价氧化物，由于变价作用，使 Al_2O_3 产生缺陷，活化晶格，促进烧结。这一类添加剂在促进烧结时具有以下规律性：

1）凡是能与 Al_2O_3 形成有限固溶体的添加剂，如MgO、ZrO_2 等，比形成连续固溶体的作用大，因为形成有限固溶体的离子半径与 Al^{3+} 半径相差较大，使晶格更易变形，从而越能促进烧结；

2）具有可变电价的添加剂，比不能变价的添加剂作用大；

3）凡是阳离子的电子层结构为非惰性气体型，即阳离子电价高的添加剂作用大。

另一类是液相烧结添加剂，能在坯体中生成液相而促进 Al_2O_3 的烧结，这一类添加剂有高岭土、SiO_2、CaO等。它们能在坯体中生成二、三元或更复杂的低共融物。由于液相的出现，其对固相的表面湿润力和表面张力使固相粒子靠近并填充气孔；在液相烧结的过程中，往往还存在溶解－淀析机理，即细小而有缺陷的晶粒，表面活性大，在液相中的溶解度也大，而较大的晶粒溶解度则较小，这样，小的晶粒不断溶解，大的晶粒不断长大，同时气孔减少，结构趋于致密。

当然液相的作用也取决于所生成液相的化学成分，因为它既决定了细小颗粒在其中的溶解度及晶体（α-Al_2O_3）在其中的析出能力，同时也决定了其黏度。液相烧结添加剂在烧结后往往在氧化铝陶瓷的晶界上以玻璃相的形式残存下来，影响坯体最终的强度。

氧化铝生物陶瓷将应用于人体内，首先必须保证材料对人体的安全性和可靠性。因此，在选取添加剂时，应精选能有效降低氧化铝的烧结温度，且烧结后生物相容性好的试剂。

(3) 氧化铝生物陶瓷的制备工艺

氧化铝陶瓷制备流程图如图3.9-3所示。

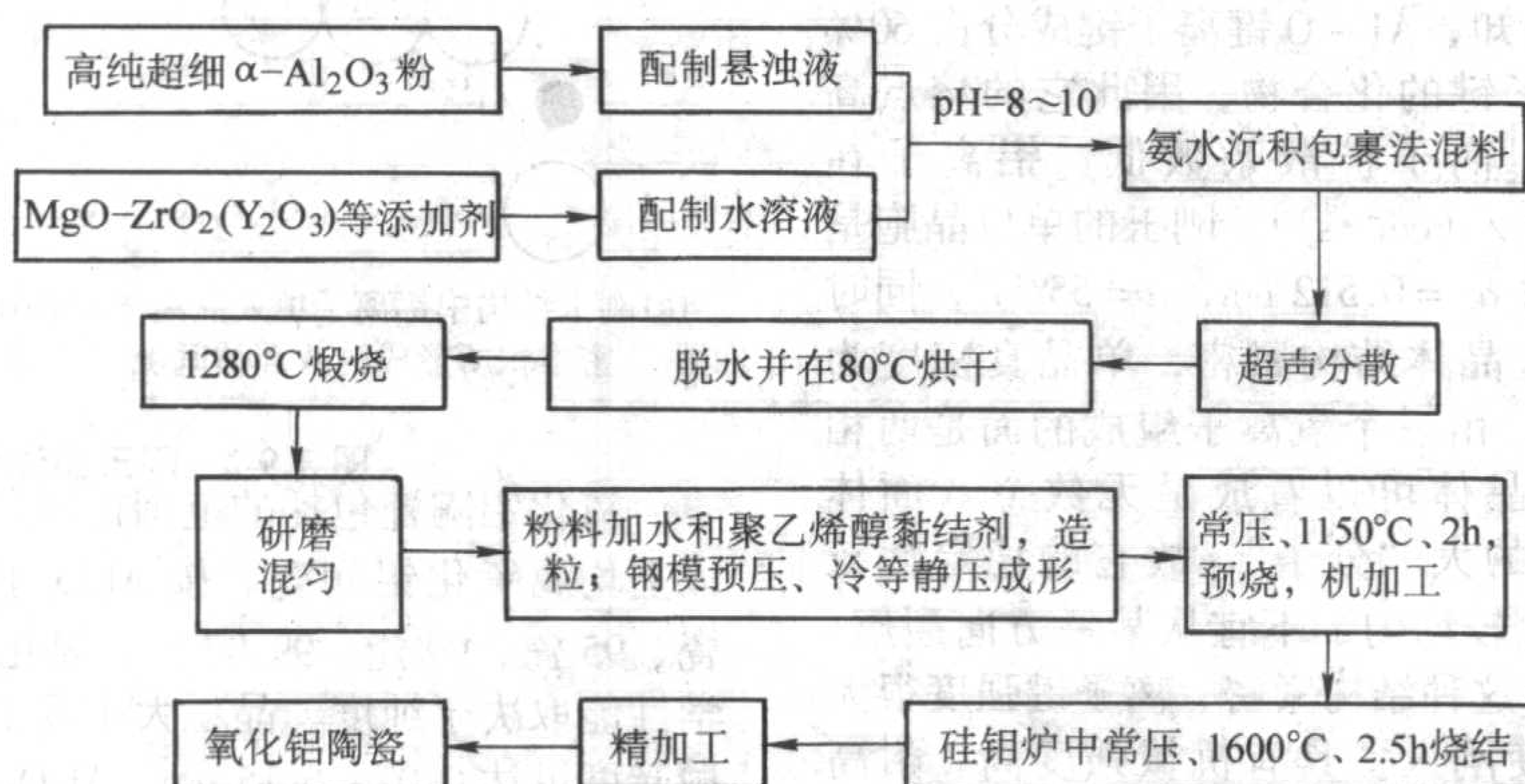


图3.9-3 氧化铝陶瓷制备流程

1）原料与添加剂的混合　高质量粉体的特性包括：化学组成精确，纯度高，颗粒无团聚，分散性好。先进陶瓷常常通过添加少量的添加剂来提高陶瓷的工艺性和性能。通过控制陶瓷粉体的表面来提高先进陶瓷的工艺性能是有效方法之一。粉体表面涂覆连续的涂层，可以优化添加剂的分布。各种各样的工艺已被用于包裹陶瓷粉体：醇盐水解法、氨水共沉积法、含尿素金属盐溶液水解法和静电沉积法。包裹液相是根据陶瓷的组成特点，选择其中含量最少且比较容易制备成溶液的组分，将它们制备成溶液或溶胶。为了能实现液相的均匀包裹，首先应将固相基底进行充分分散，并且均匀地分布于液相中，因而采用有效的分散手段是十分重要的，一般要根据固相组分选择合适的分散剂，以及大功率超声分散技术。在原料混合时就根据这一原理采用氨水沉积包裹法混料。在氧化铝陶瓷的制备过程中，如何在高纯超细α-Al_2O_3粉的基体中均匀引入所选用的几种添加剂是高质量粉体制备的关键。目前多数生产工艺中，混料的方法都是采用球磨工艺，在磨球的冲击及混合作用下，达到原料细化及混合均匀的目的。本章对比了两种不同的混料工艺：球磨工艺混料和氨水沉积包裹法混料，图3.9-4、图3.9-5分别为两种工艺所制备粉料的SEM像。观察表明，在球磨工艺制备的粉料中，存在明显的异常大颗粒，这有可能是因混料不均匀或磨球的磨损颗粒引起的，大颗粒的存在将不可避免地影响坯体的显微结构和力学性质；而氨水沉积包裹法制备的粉料混合均匀，分散性较好，其中的少量团聚颗粒可通过后续的超声波作用分散开。

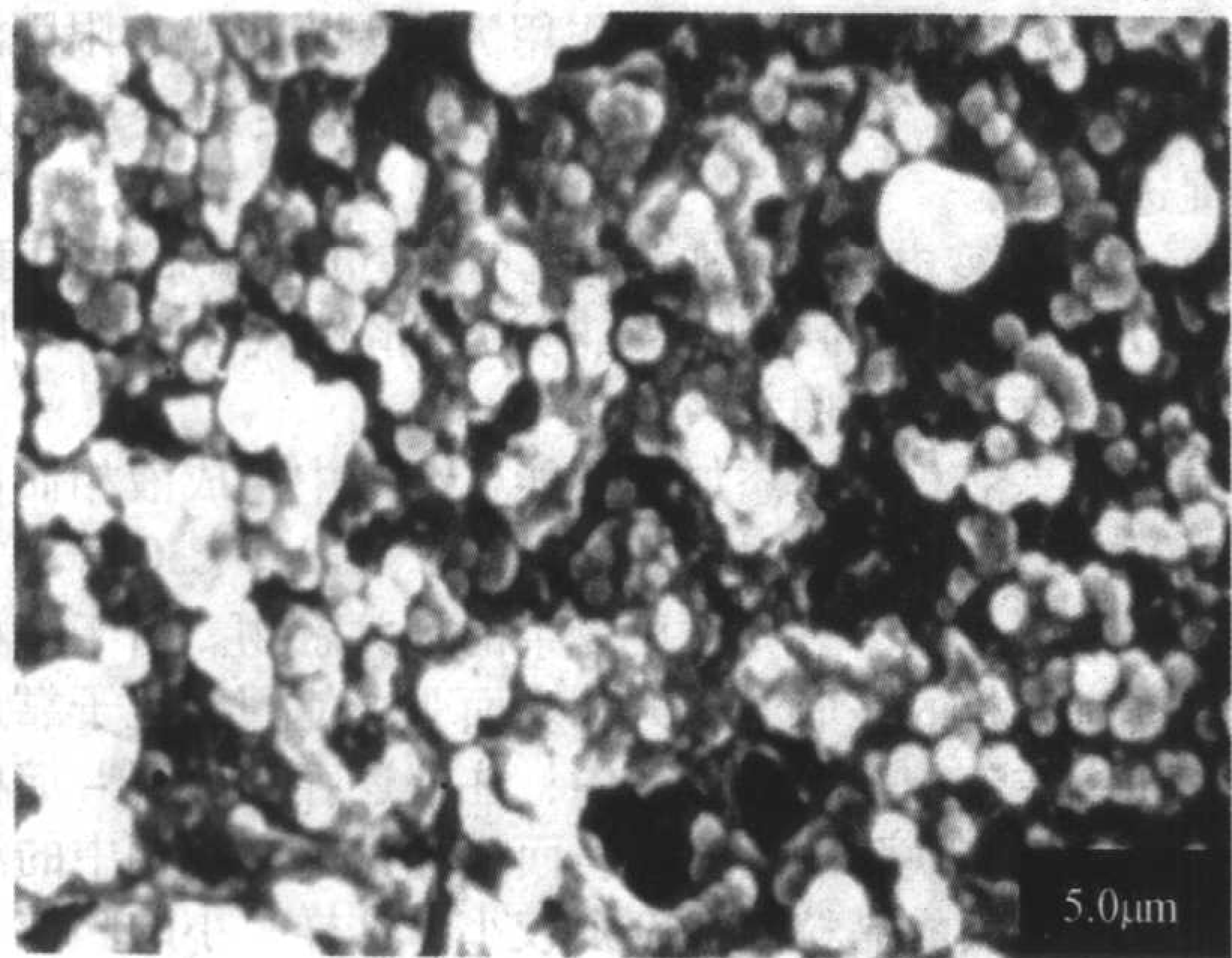


图3.9-4 球磨工艺制备粉料的SEM像

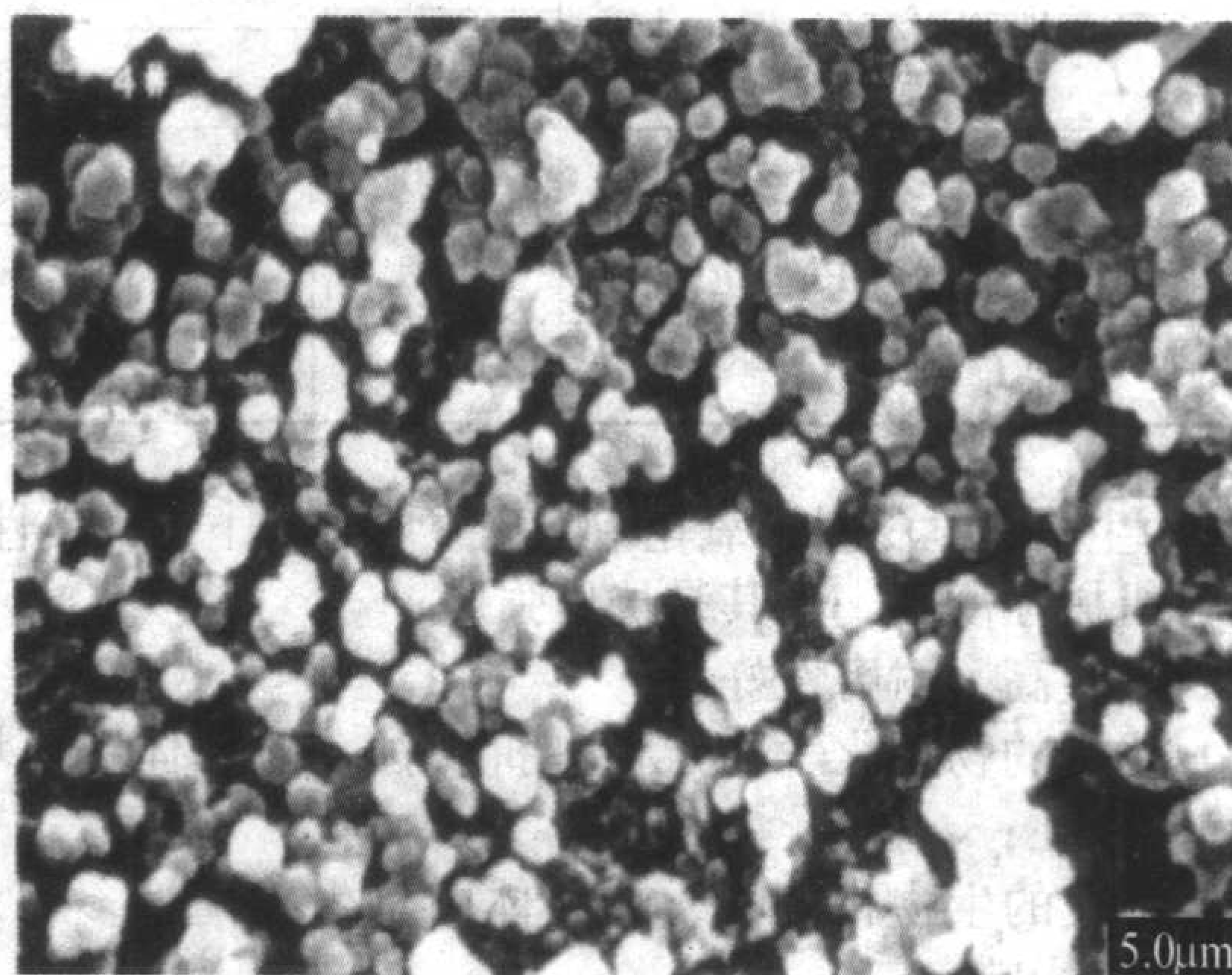


图3.9-5 氨水沉积包裹法制备粉料的SEM像

2）粉料的煅烧　由氨水沉积包裹法所制得的粉料虽然混合均匀，但如果直接进行成形、烧结，其中由于沉积包裹法混料引入氨水而与添加剂所生成的氢氧化物的分解必将对烧结性能造成不良的影响，许多颗粒内部的气孔难于排出。而采取1 280℃的煅烧工艺对粉料进行煅烧处理，使粉料中所含氢氧化物完全分解，减少颗粒内部的气孔，从而得到烧结活性好的粉料。文献报道，不同母盐制得的氧化物烧结性能有相当大的差别，这一点已被实践所证实。引入的MgO添加剂是由氢氧化镁分解而来，具备很好的烧结活性。

3）成形　为了得到均匀致密的氧化铝陶瓷坯体，实验采取模压成形和冷等静压成形相结合的方法。即模压成形后再通过一定时间的冷等静压，消除坯体内部的密度和应力分布不均。成形压力为：模压20 MPa，冷等静压200 MPa，保压10 min。

4）烧结　氧化铝陶瓷烧结后硬度较高，机械加工难度大，所以其主要的机加工工艺应在烧结前进行。为使陶瓷坯体具备一定的强度，以满足烧结前坯体机加工的要求，采取1 150℃预烧的方法。陶瓷材料的制备工艺中烧结是对最终制品的显微结构和性能有着决定性影响的工序。烧结工艺按其过程的特点可分为：热压烧结、半连续热压烧结、超高热压烧结、热等静压烧结、真空烧结、气氛保护烧结、反应烧

结、常压烧结等。考虑简化生产工艺，采用条件要求最低的烧结方式：常压低温烧结，烧结温度为1600℃，保温时间为2.5 h。

(4) 添加剂在烧结中的作用

1) MgO 对氧化铝陶瓷烧结的影响

① MgO 在 Al_2O_3 中的部分固溶　对于 $MgO-Al_2O_3$ 系统，其相图及 1 750℃时的 $MgO\cdot Al_2O_3$ 自由能-组成示意图如图3.9-6、图3.9-7所示。

实验已证明，MgO 添加剂能有效地促进氧化铝陶瓷的烧结，这可能与 MgO 的部分固溶有关。在偏离理想晶体的许多类型中，在基体中引入外来离子，基体材料在外来离子的参与下结晶，如果外来离子显著增加晶型的能量，就几乎完全被晶体所抛弃；如果它们以规则的方式加入基质结构中，而导致系统的能量降低，则会形成新的晶型；介于其间的情况是：当晶体以无规则的方式与结构相适应，则形成一种固溶结构。当混溶晶体的自由能低于形成两个不同成分的晶体或形成含有外来离子处于有序位置的新结构的自由能时，固溶体是稳定的。自由能由关系式：$G = E + PV - TS$ 给出，当外来离子引入基质时，只要能量无太大的变化，无规添加物可使熵增加，引起系统自由能降低，所以外来离子在任何结构中都会有一定的溶解度。

由图3.9-6可知，$MgO-Al_2O_3$ 系统两端具有不同的晶体结构。从1 500℃到1 750℃，在 MgO-a、b-c、d-Al_2O_3 各区域内存在成分不同的固溶体，d-Al_2O_3 区域则为 MgO 在 Al_2O_3 中的固溶区。MgO 在 Al_2O_3 中有一定的溶解度。Mg^{2+} 进入 Al_2O_3 晶格中，因 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 半径相差较大，因而引起 Al_2O_3 晶格较大的变形，活化晶格，促进扩散传质而促进烧结。同时，氧化铝单晶体内因固溶必然影响其晶体点阵结构的正常排列，所以在氧化铝陶瓷的显微结构中可观察到位错和螺旋状生长蜷线（图3.9-8a、图3.9-8b）。

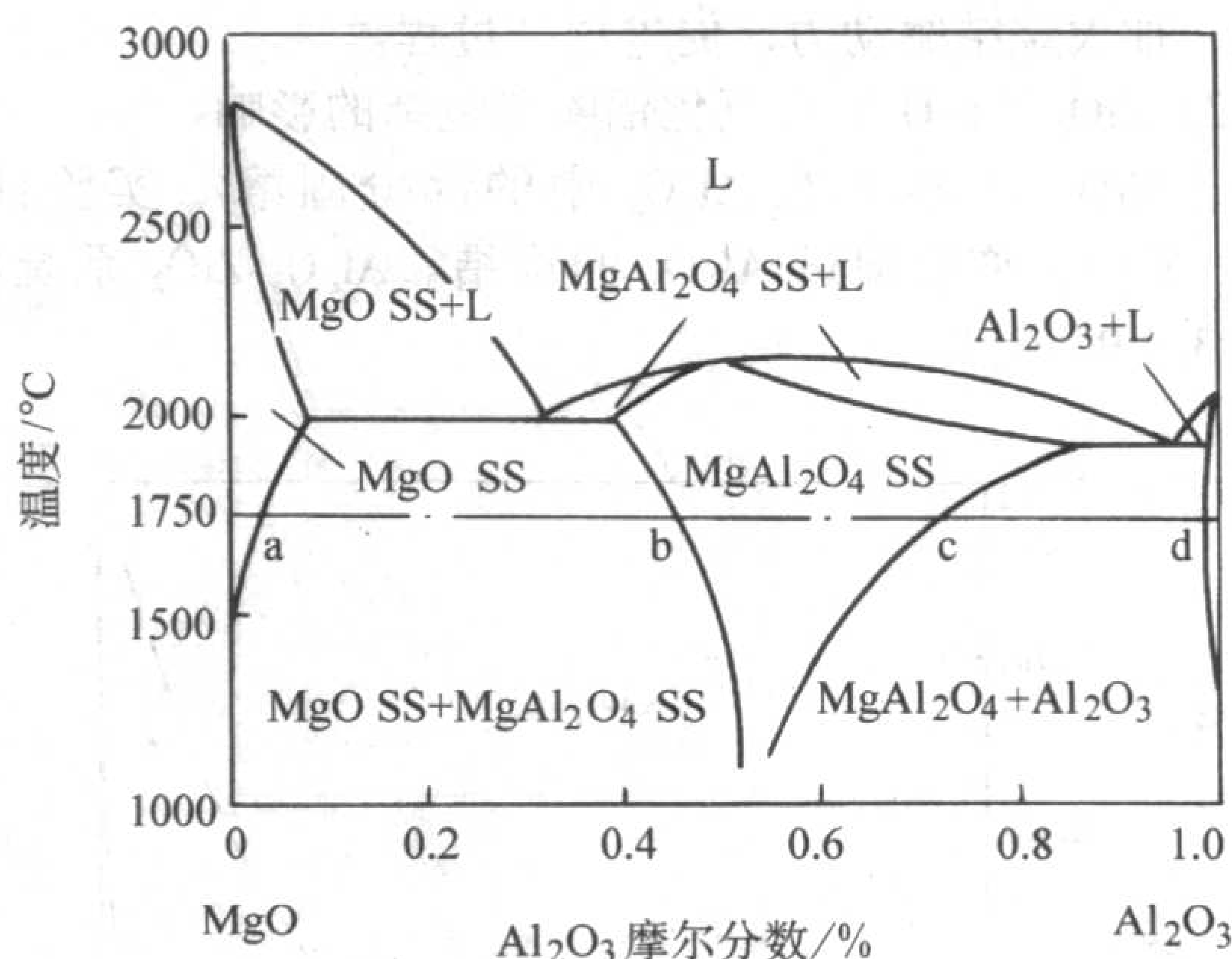


图3.9-6　$MgO-Al_2O_3$ 系统相图

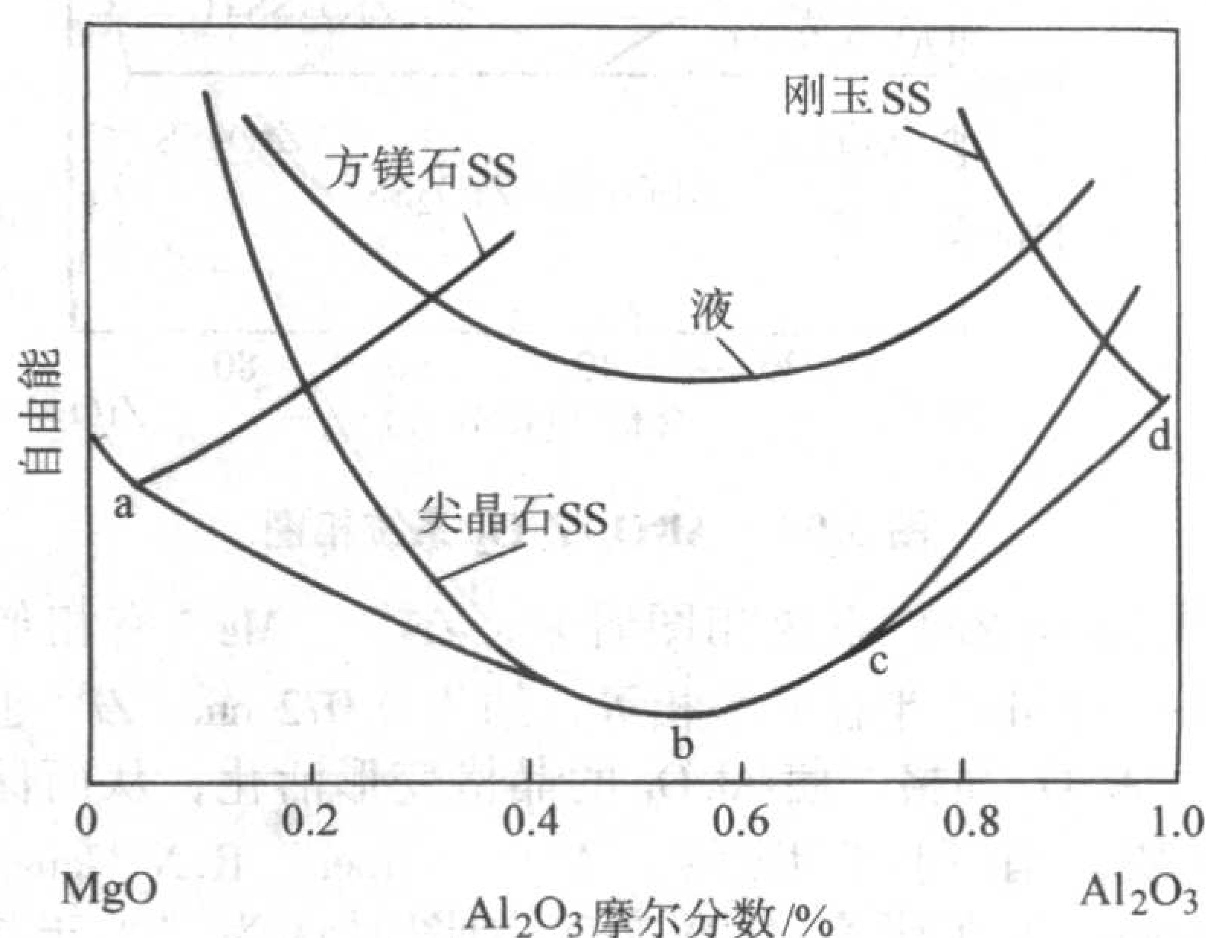
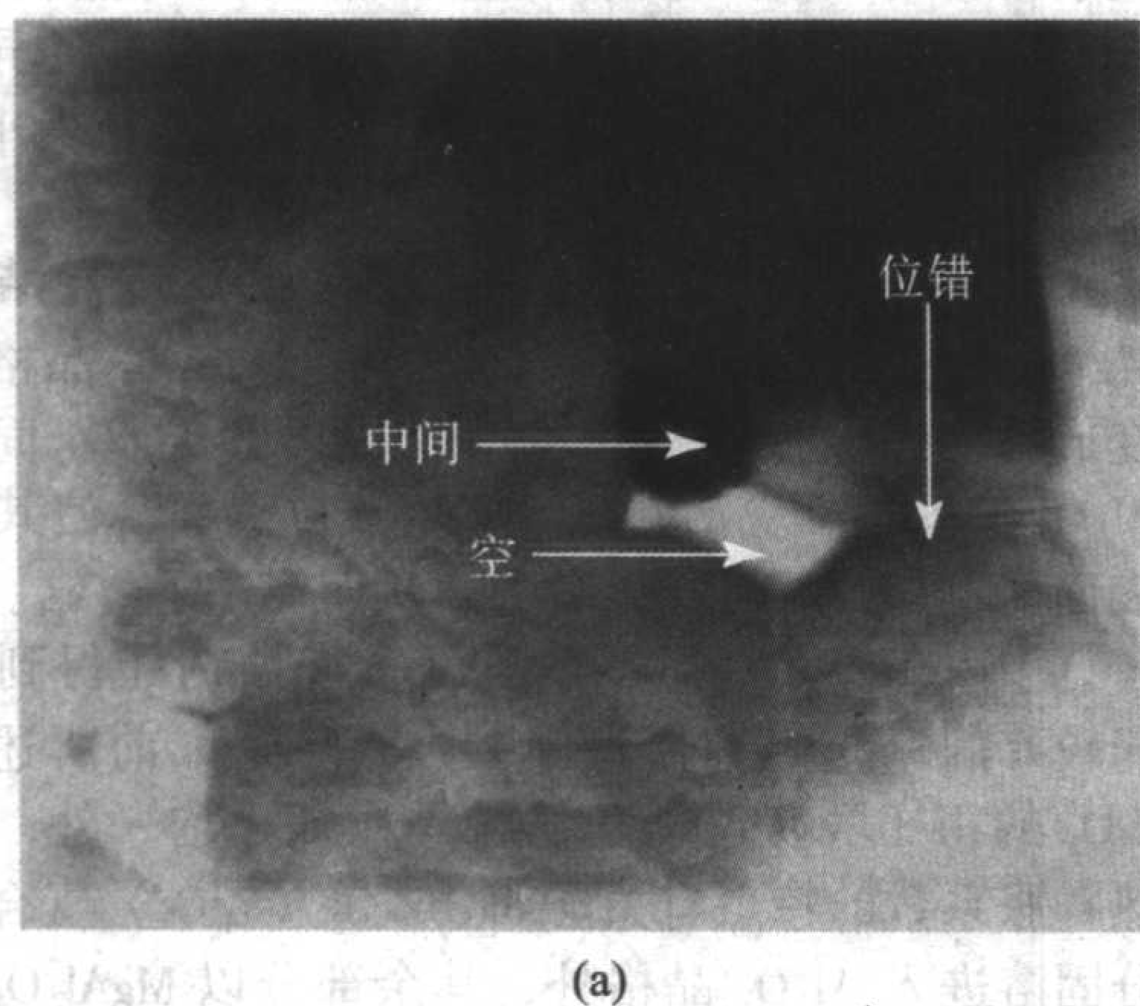
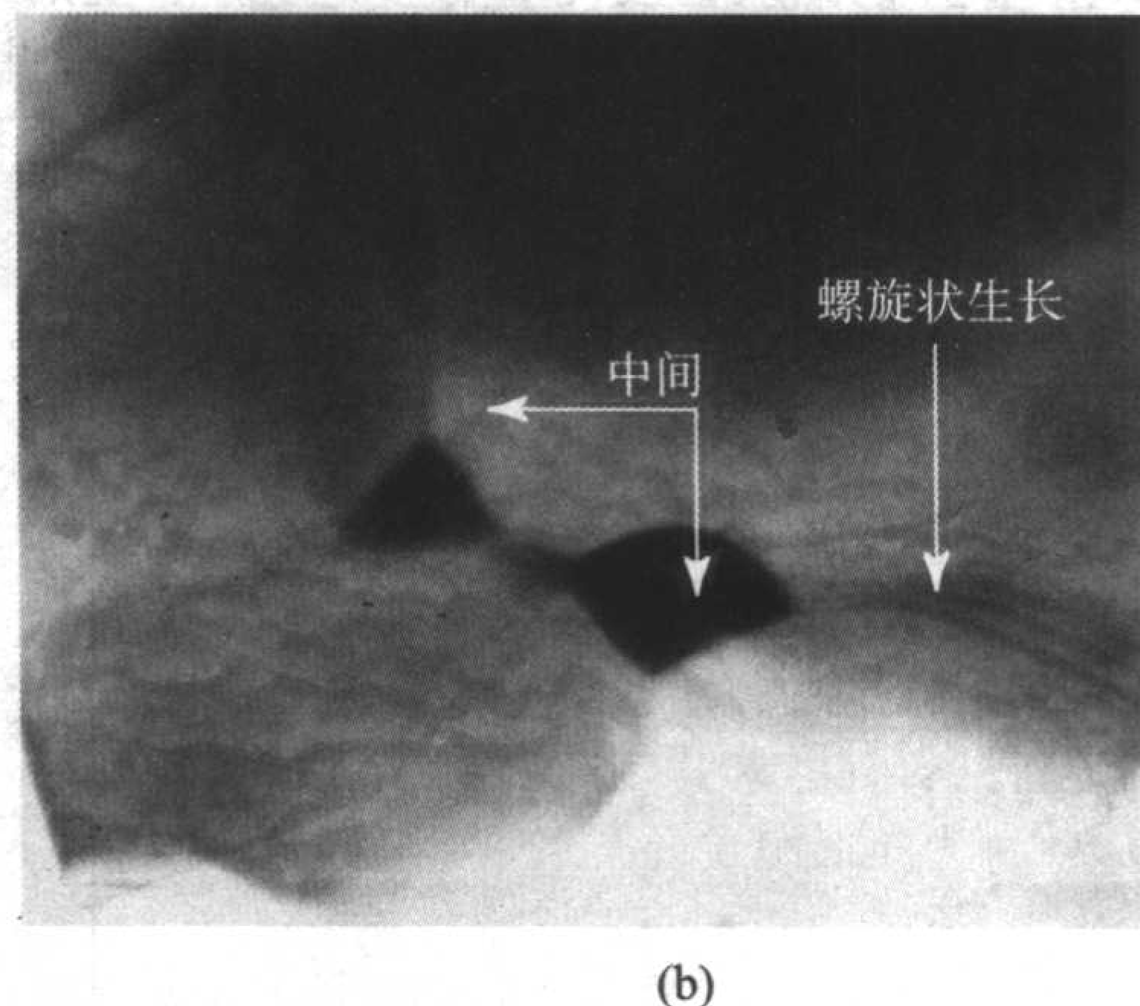


图3.9-7　1 750℃时的 $MgO\cdot Al_2O_3$ 自由能-组成示意图



(a)



(b)

图3.9-8　$MgO-ZrO_2$ (Y_2O_3) [1:1] 复合添加剂加入氧化铝陶瓷的 TEM 像

② MgO 与 Al_2O_3 发生固相反应　MgO 在高温下与 Al_2O_3 易发生固相反应而生成镁铝尖晶石（$MgAl_2O_4$），研究表明确定晶界上存在 $MgAl_2O_4$ 的结晶相。因此，可以认为除部分固溶外，MgO 几乎都与 Al_2O_3 发生反应生成 $MgAl_2O_4$。在添加 MgO 的坯体中，没有发现异常长大的 Al_2O_3 晶粒，这是因为 MgO 与 Al_2O_3 发生固相反应生成的 $MgAl_2O_4$ 存在于晶界，阻止了晶界的迁移，限制了 Al_2O_3 晶粒的异常长大。

图3.9-6、图3.9-7指出，对于50:50的 MgO 和 Al_2O_3 的混合物，尖晶石具有最低的自由能。如前所述，根据固溶体的一般原理，在偏离理想晶体的许多类型中，最易预测的一种是基体中夹杂有外来原子，如果它们以规则的方式加入基质结构中而导致系统能量降低，则一个新的晶型会形成。因 $MgO-Al_2O_3$ 系统的两端组成具有不同的晶体结构，要使系统的能量降低或最低，其可能性之一是形成一个中间化合物。由于掺入 MgO，而且在局部微区范围内，MgO 同 Al_2O_3 之比能满足50:50的条件，故氧化铝陶瓷的素坯在1 600℃及以上的高温烧结时，因固溶而形成新的晶型——镁铝尖晶石，是有理论依据的。MgO 与 Al_2O_3 之间的固相反应对促进烧结也很重要，认为这种固相反应能使 Al_2O_3 颗粒的表面结晶状态不完整，从而活化 Al_2O_3 颗粒的表面，使其具备更高的表

面能，加大烧结驱动力，促进烧结过程。

2）ZrO_2（Y_2O_3）对氧化铝陶瓷烧结的影响

① ZrO_2（Y_2O_3）在 Al_2O_3 中的部分固溶　实验证明，ZrO_2（Y_2O_3）亦能促进 Al_2O_3 的烧结。Al_2O_3-ZrO_2 系统相图见图 3.9-9。

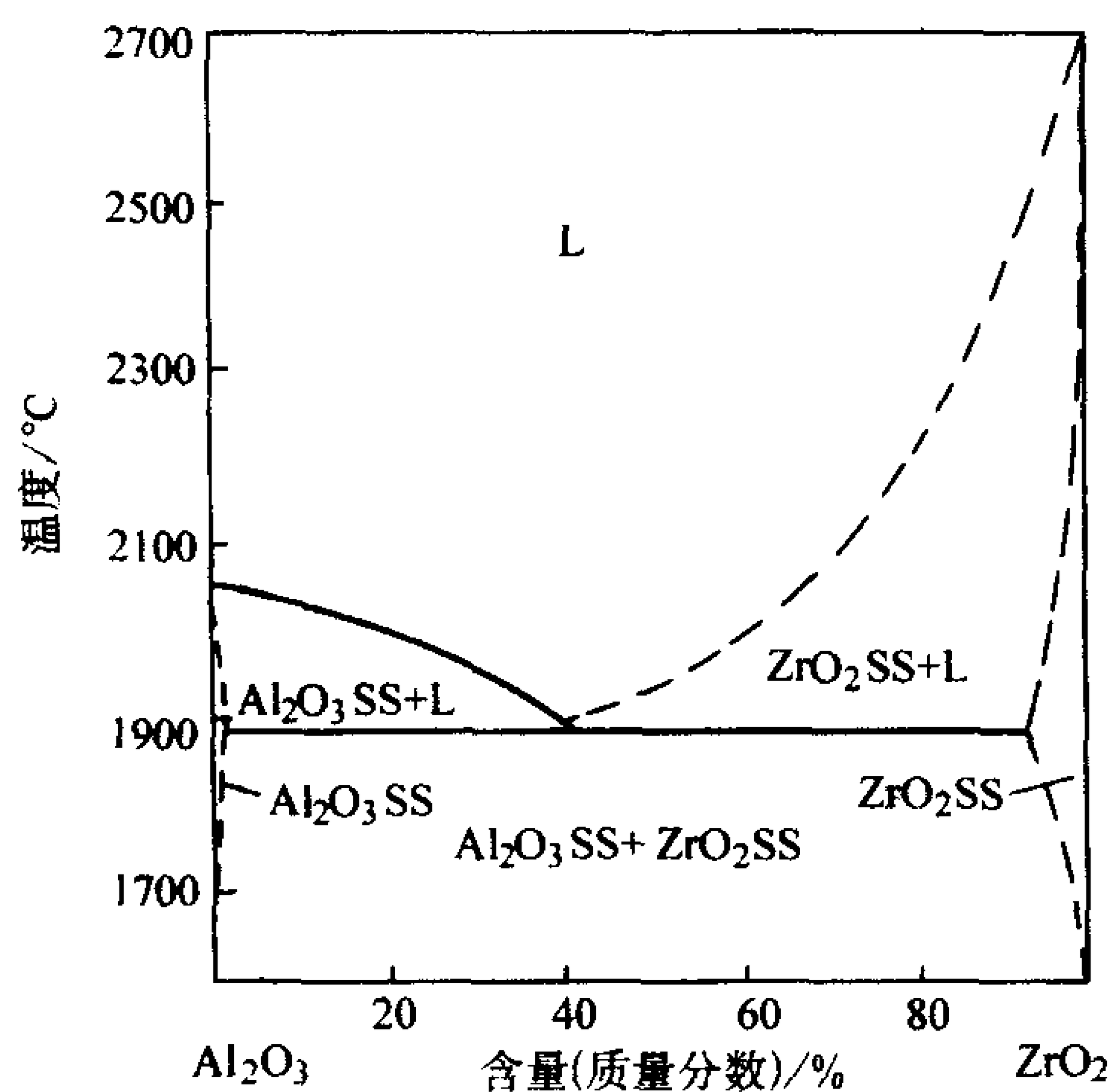


图 3.9-9　Al_2O_3-ZrO_2 系统相图

从 Al_2O_3-ZrO_2 系统相图看来，Zr^{4+} 与 Mg^{2+} 有相似的规律。Zr^{4+} 与 Mg^{2+} 半径几乎相等，约为 0.072 nm，Zr^{4+} 也能部分进入 Al_2O_3 晶格，使 Al_2O_3 的晶格变形活化，从而促进扩散传质，有利于烧结。A.M、Alper、R.N.Mcnally 和 R.C.Doman 等在研究 Al_2O_3-ZrO_2 相图时认为"小于 1% 的 ZrO_2 能与 α-Al_2O_3 固溶"。正是因为 Zr^{4+} 的部分固溶作用促进了氧化铝陶瓷烧结。

② ZrO_2 对 Al_2O_3 的相变增韧　断裂韧度的测试结果表明（图 3.9-10），试样的断裂韧度随 ZrO_2（Y_2O_3）含量的增加而明显增加，并确定晶界上存在 t-ZrO_2 的结晶相。因此，含 ZrO_2（Y_2O_3）的氧化铝陶瓷的增韧机制主要是 ZrO_2 的相变增韧，即由 t-ZrO_2 向 m-ZrO_2 转变的增韧机制。

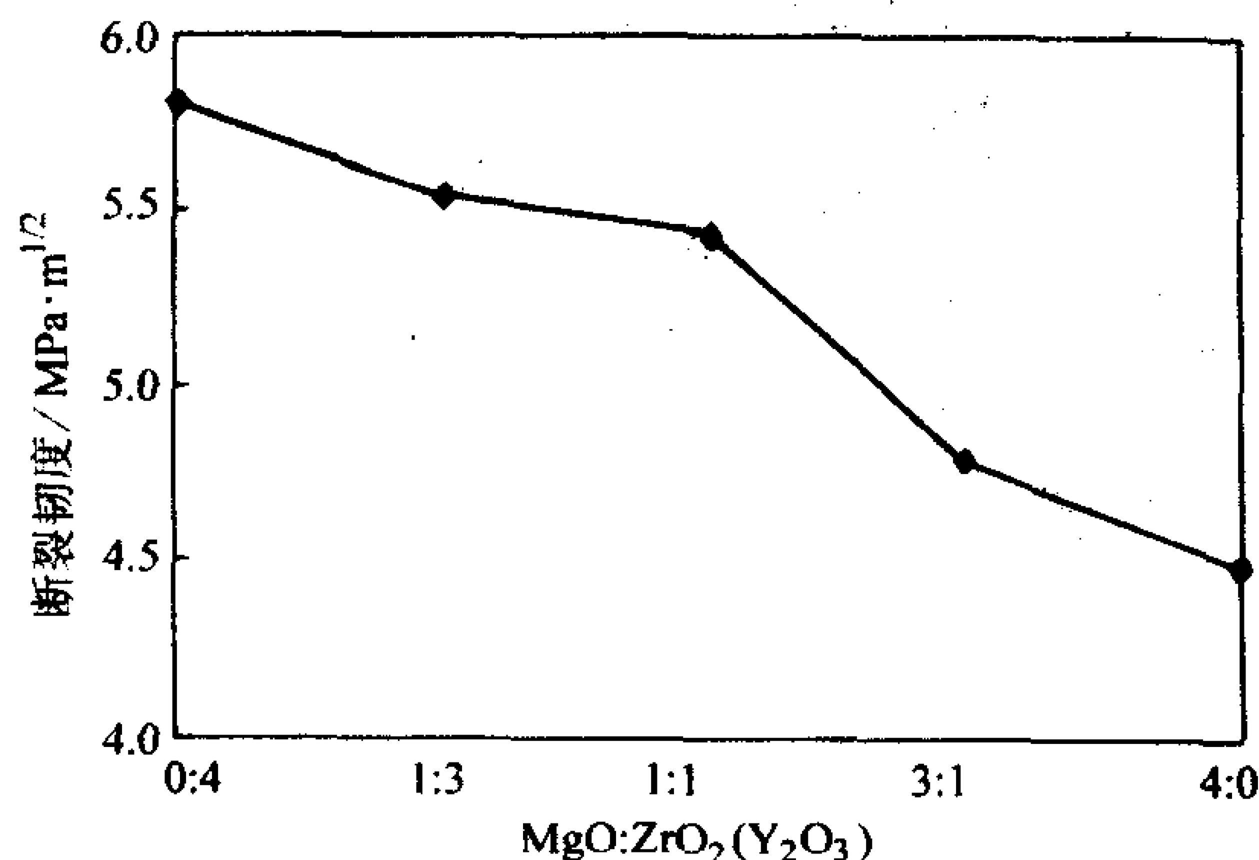


图 3.9-10　试样断裂韧度与添加剂配比的关系

材料中 Al_2O_3 颗粒对相变增韧机制起两个作用：一方面，Al_2O_3 具有比 t-ZrO_2 陶瓷高的弹性模量，$E_{Al_2O_3}$ = 390 GPa，$E_{t\text{-}ZrO_2}$ = 210 GPa，Al_2O_3 颗粒使体系的弹性模量提高，对 t-ZrO_2 的约束力提高，使 Y_2O_3 含量少的试样中较多的可相变 t-ZrO_2 保留到室温而不相变。另一方面，由于 Al_2O_3 与 ZrO_2 的热膨胀失配，在 Al_2O_3 颗粒周围的 t-ZrO_2 晶粒上产生一定应力又促进了 t-ZrO_2 相变。

3）MgO-ZrO_2（Y_2O_3）复合添加剂的作用　根据断裂力学的观点，裂纹扩展的条件和行为取决于裂纹扩展的动力（G）和裂纹扩展的阻力（G_C）间的关系。而裂纹扩展过程中所吸收的能量 ω 可用式（3.9-1）表示：

$$\omega = G_C = 2\gamma + nQ/\beta \qquad (3.9\text{-}1)$$

式中，γ 为表面能，它代表破坏原子结合键所消耗的能量；n 为在裂纹尖端所导致的位错产生数目；Q 为单位长度的位错能；β 为成核裂纹的周期间距，其倒数代表单位长度上的裂纹核数目。

式（3.9-1）中右边第一项是断裂表面能，第二项是塑性功，对于一定材料来说，塑性功大小取决于 n 和 $1/\beta$ 值。n 值愈大意味着位错的产生比原子结合键的破坏更容易，$1/\beta$ 值愈大意味着裂纹成核的数目愈多，二者同时增加则导致塑性功的增大，反映了断裂前较大的塑性形变，G_C 值相应增大。这种情况下的断裂属于延性断裂。如果材料的 n 和 $1/\beta$ 值都极小，在断裂前仅发生局部微量的塑性形变，这种断裂称为脆性断裂。它通常由一个主裂纹或几个主裂纹以高达 1 500～2 000 m/s的速度扩展而导致瞬时破坏。共价键陶瓷和复杂离子键陶瓷主要属于脆性断裂。在判断裂纹扩展途径方面，总是遵循能量消耗最小的原则。从晶体学观点出发，晶界本身可视作一种缺陷，一般具有较高的位错密度，原子键合力较弱，断裂表面能亦较低，沿晶界脆断较易发生。

氧化铝陶瓷的断裂方式一般为沿晶断裂，在沿晶断裂时，裂纹沿晶界扩展。晶粒越小，材料中晶界比例越大，沿晶界扩展的路程也越长，裂纹扩展的阻力就越大。所以，细晶材料的抗弯强度较高。本章实验中含添加剂配比 1:1 的氧化铝材料的平均粒径为 2.58 μm，较小的平均粒径对材料的强度有利。

同时，添加 MgO-ZrO_2（Y_2O_3）复合添加剂的试样晶粒大小较均匀一致，没有明显异常长大的晶粒，证明 MgO-ZrO_2（Y_2O_3）复合添加剂能较好地抑制晶粒的异常长大。无添加剂的情况下，材料的烧结不完全，晶粒大小不均匀且存在异常大晶粒，这使材料的力学性能下降。

MgO-ZrO_2（Y_2O_3）复合添加剂能促进烧结，其机制为 Mg^{2+} 和 Zr^{4+} 同时进入 Al_2O_3 晶格，使 Al_2O_3 晶格产生较大的变形，从而活化晶格，促进晶格扩散传质；同时，MgO 与 Al_2O_3 的固相反应活化了 Al_2O_3 颗粒表面，使其具备更高的表面能，加大了烧结驱动力，从而促进了烧结。

引入 MgO-ZrO_2（Y_2O_3）复合添加剂能得到综合力学性能较好的氧化铝生物陶瓷，原因除了如前所述的可相变 t-ZrO_2 的相变增韧作用和材料晶粒细小均一外，还与晶界相热膨胀系数的特点有关。MgO-ZrO_2（Y_2O_3）复合添加剂除部分固溶进入 Al_2O_3 晶格外，其余部分以 $MgAl_2O_4$、ZrO_2 的形式存在于晶界处，其热膨胀系数接近于 Al_2O_3 的热膨胀系数，匹配性较好，不会产生明显的热应力，有利于得到力学强度较高的陶瓷材料。几种相关物质 0～1 000℃的平均线胀系数见表 3.9-2。

表 3.9-2　几种物质的平均线胀系数（0～1 000℃）

材料	Al_2O_3	MgO	$MgAl_2O_4$	ZrO_2	Y_2O_3
平均线胀系数（0～1 000℃）$\alpha/10^{-6}K^{-1}$	8.8	13.5	7.6	10.0	9.3

测试结果及与 ISO6474（外科植入用高纯氧化铝陶瓷材料）标准值的比较如表 3.9-3 所示。

表 3.9-3 添加剂配比 1:1 的氧化铝陶瓷的力学性能及其对比

氧化铝陶瓷	双轴抗弯强度/MPa	断裂韧度/$MPa\cdot m^{1/2}$	体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	磨损量/mm^3	平均粒径/μm
实验组	261.79	5.46	3.90	0.098	2.58
对照组	130.23	2.49	3.54	—	—
ISO6474 标准	≥250	—	≥3.9	≤0.1	≤4.5

结果可见，添加 MgO-ZrO_2（Y_2O_3）复合添加剂的氧化铝陶瓷，其抗弯强度、断裂韧度、体积密度及耐磨性等较对照组有明显提高，且相关指标均达到或超过了 ISO6474 的标准值，综合力学性能优良。综上所述，经常压、1 600℃较低温度烧结可得到综合力学性能优良的氧化铝陶瓷，证明 MgO-ZrO_2（Y_2O_3）复合添加剂能有效促进氧化铝材料烧结，提高材料力学性能。

（5）氧化铝陶瓷的临床应用

氧化铝生物陶瓷用于人工髋关节主要是因为它具有生物惰性，在人体内极其稳定，硬度高，几乎不会被磨损。D. Dowson 对包括高密度多晶氧化铝陶瓷在内的人工髋关节材料在干湿条件下滑动磨损特性的系统研究中，发现氧化铝陶瓷的磨损率比其他材料的磨损率至少小 1~2 个数量级，其磨损机理主要是脆性断裂和塑性变形。氧化铝陶瓷正是因为其一系列优良的物理和化学性质而受到重视。但它与其他陶瓷材料一样，均属脆性材料，其抗弯强度和韧性较低，在使用过程中易产生脆性断裂。近年来，国内外有关学者在这方面做了大量工作，诸如改变材料的显微结构，通过设置有附加能量消耗的韧性相（如 ZrO_2）或形成可以消耗能量的亚裂纹，以及在瓷体中人为地造成裂纹扩散的障碍，从而提高断裂韧度。又如采用细化晶粒和对瓷体进行表面处理等措施，以减缓裂纹尖端应力集中效应及减少表面缺陷等。临床上的应用证实了氧化铝陶瓷人工髋关节确实具有良好的生物相容性及较高的硬度和可润湿性。但氧化铝陶瓷人工髋关节的成形、烧结和为达到所需精度和光洁度而采用的机械后加工是技术的关键。

武汉理工大学生物中心李世普教授于 1979 年以高纯氧化铝为原料制备高纯氧化铝双杯式人工关节，经 20 多年的临床应用证明，该材料具有良好的生物相容性，图 3.9-11、图 3.9-12 是高纯氧化铝陶瓷双杯式人工髋关节以及临床置换后 20 多年的情况。随后又研制出外壳为高纯氧化铝陶瓷，内熔铸金属的复合型人工髋关节（图 3.9-13），不但解决了金属股骨头的不耐磨损、生物相容性差及股骨柄折断等问题，而且还在柄部采用了 HA 生物活性涂层，有效解决了人工髋关节的松动和下沉问题，实现了生物自锁固定。纯刚玉-聚甲基丙烯酸甲酯-钴铬钼合金复合型铰链式膝关节（图 3.9-14），成功地解决了骨肉瘤非截肢综合治疗的难题，使过去需截肢的患者得以保全肢体，而用金属材料制成的膝关节因不耐磨损，往往使其磨损物渗透皮肤，影响疗效。

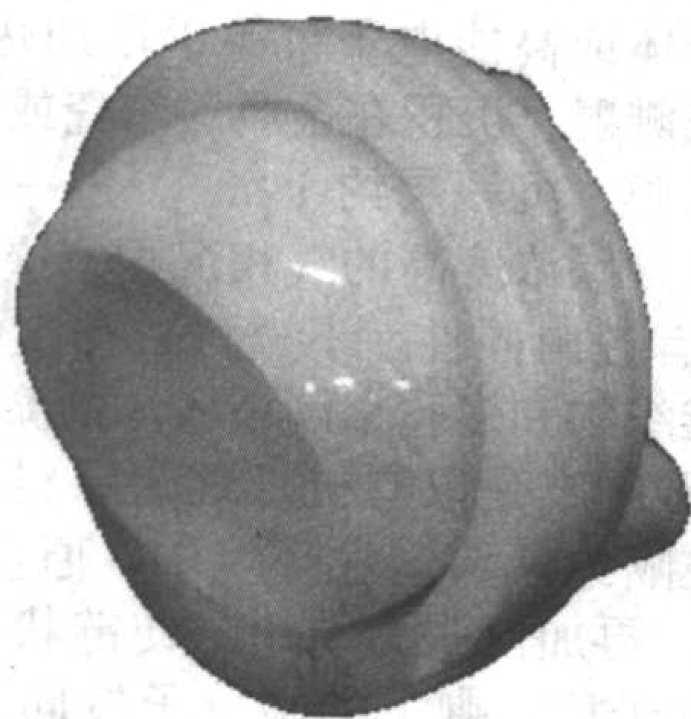


图 3.9-11 陶瓷-金属复合型人工髋关节



图 3.9-12 Al_2O_3 陶瓷人工髋关节植入人体 20 年后的 X 射线片

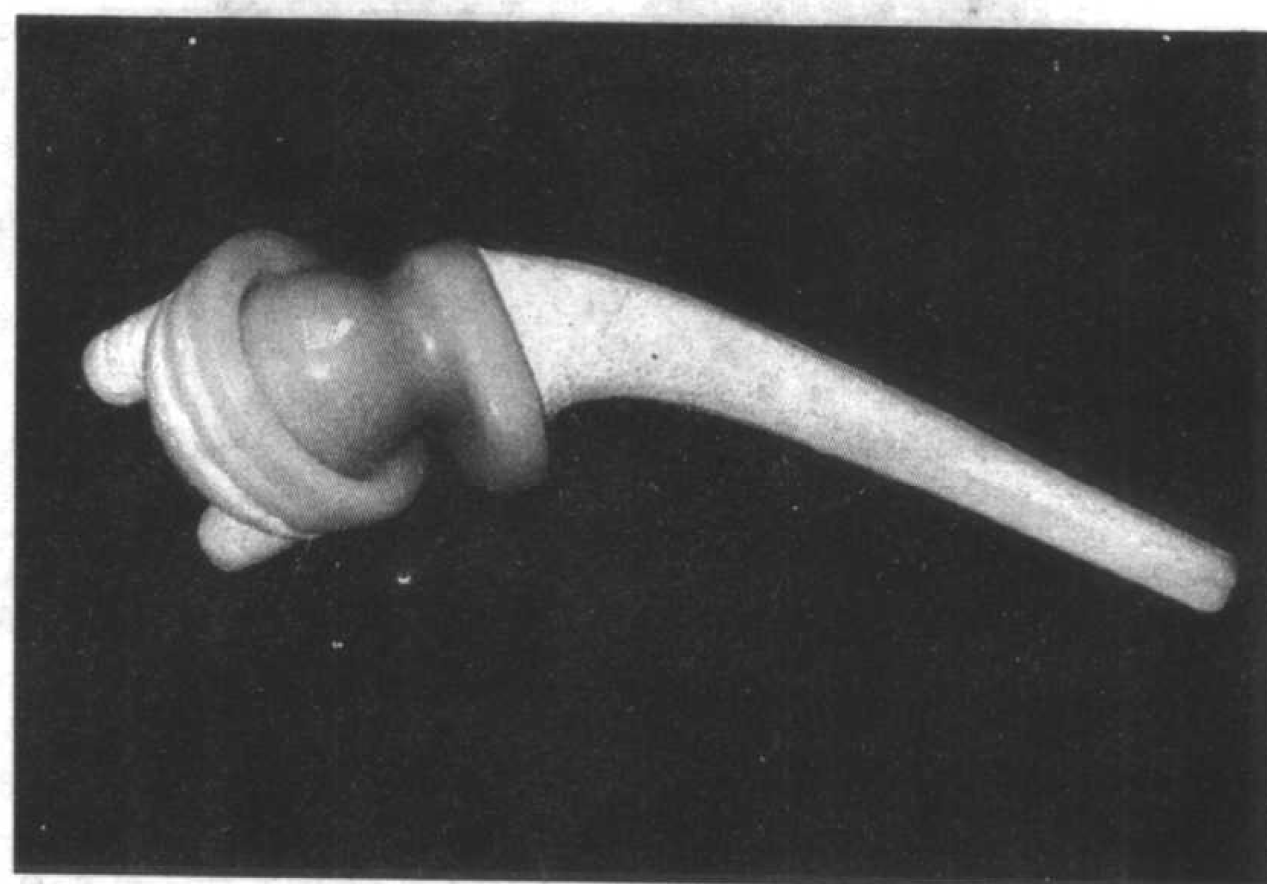


图 3.9-13 高纯 Al_2O_3 双杯人工髋关节

大量临床研究表明，Al_2O_3 陶瓷股骨头与 Al_2O_3 髋臼杯之间的摩擦残留物减少 10% 以下。Sedel 等报道 Al_2O_3 全髋关节从未发现骨质溶解，用聚乙烯则发生过。陶瓷关节头的断裂在 1970 年和 1980 年曾有报道。日本已有研究表明，陶瓷与高密度超高分子量聚乙烯配合仍存在磨损产物引起失效的情况，因此建议研制高精度的陶瓷股骨头与陶瓷人工髋臼配合的人工髋关节（柄部仍为金属 + HA 涂层）。在未来一段相当长的时间内，人工髋关节仍然采用以陶瓷股骨头与高密度超高分子量聚乙烯配合的结构形式，但发展方向是开发高精度配合的陶瓷髋关节假体，但必须解决由于应力集中产生的断裂等问题，新一代人工髋关节将由陶瓷股骨头、陶瓷髋臼和表面活性陶瓷涂层的金属柄组成。李世普采用研制的高性能氧化铝陶瓷股骨头与表面涂覆梯度生物活性涂层的钛合金股骨柄配伍，获得人工半髋关节假体如图 3.9-15 所示。

单晶氧化铝陶瓷（又称为宝石）也可用作生物医用材料。表 3.9-4 是单晶和多晶氧化铝陶瓷的性能比较。由于氧化铝单晶结构更为完整，无脆弱的晶界相，在应力作用下不易出现微裂纹和裂纹扩展，因而表现出更高的强度以及更好的耐酸性和生物相容性。单晶氧化铝骨钉埋入体内 1 年后无任何腐蚀现象，表面牢固附着的生物组织没有炎症发生。由于氧化铝单晶与人体蛋白质有良好的亲和性，因此在骨折内固定和齿科方面的应用已引起了世界各国的重视。

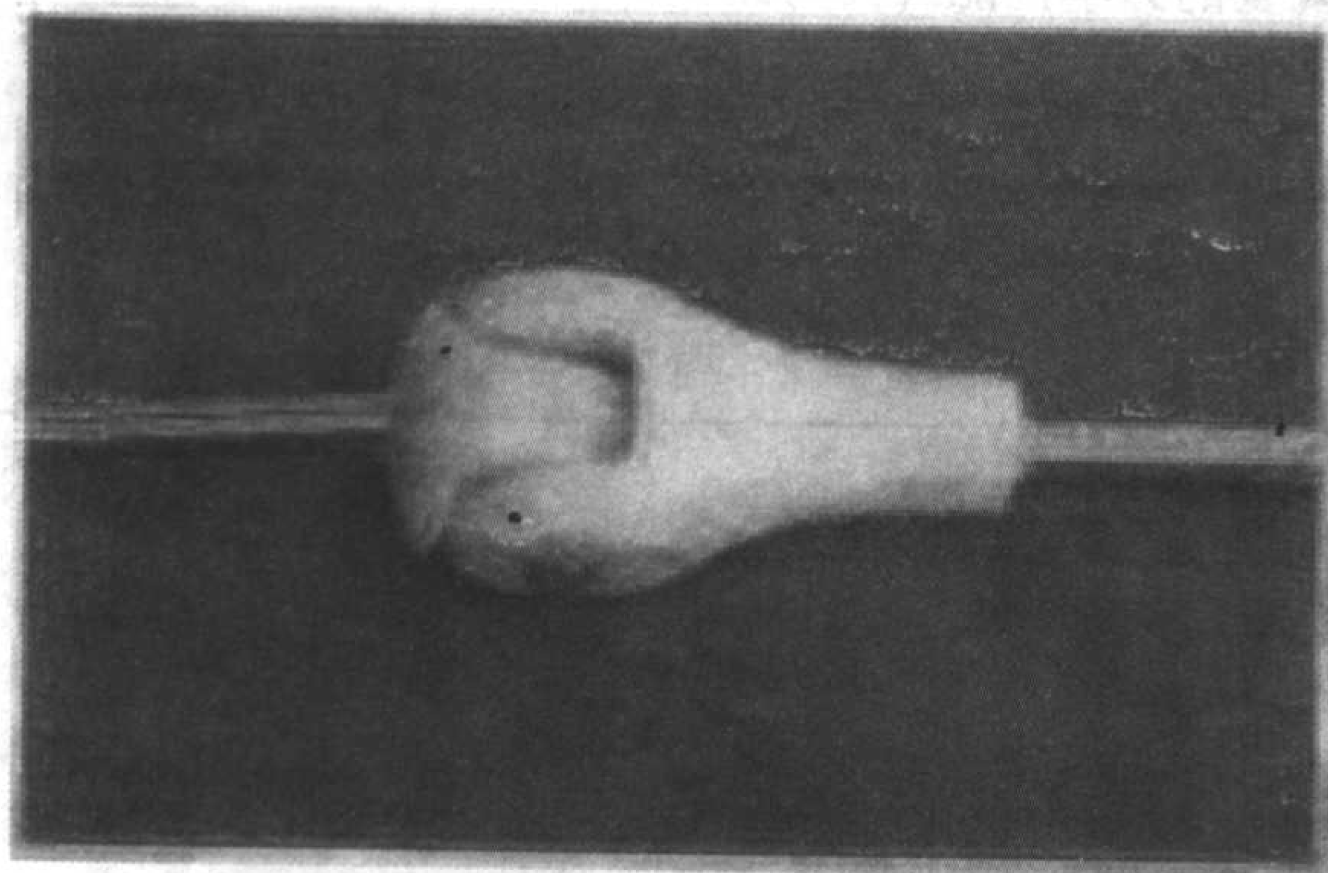


图 3.9-14 高纯 Al_2O_3 陶瓷复合型人工髋关节

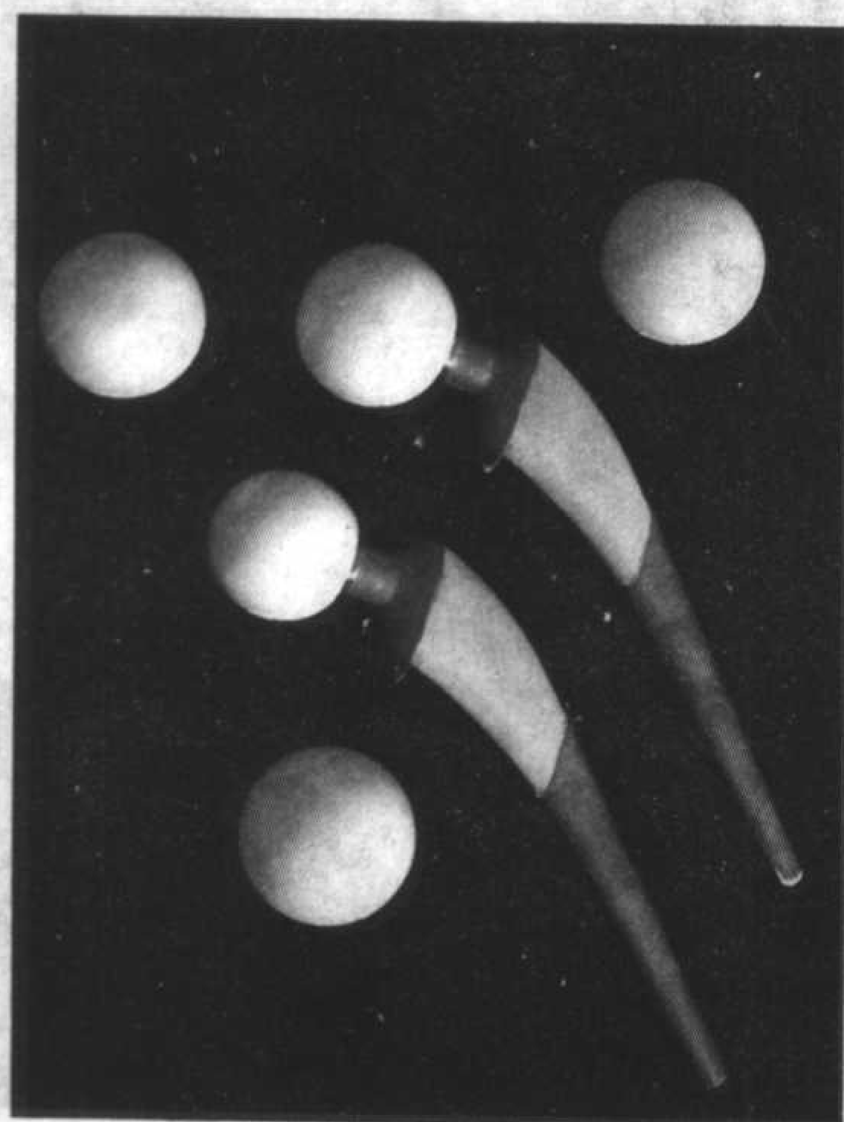


图 3.9-15 氧化铝生物陶瓷股骨头与钛合金股骨柄配伍的人工半髋关节假体

表 3.9-4 单晶和多晶体的性能比较

性 能	单 晶 体	多 晶 体
外观	无色透明	白色（黄白色）
抗压强度/GPa	5	5
抗拉强度/MPa	650	250
抗弯强度/MPa	1300	500
弹性模量/GPa	400	380
硬度(HV)/GPa	21	18
冲击韧度/$J \cdot cm^{-2}$	0.75	0.51
影响机械强度的因素	晶格缺陷，表面伤痕裂纹	纯度、密度、晶粒大小
加工性	直线状、棒状	可加工任意形状

氧化铝陶瓷还可用作人工踝关节、肘关节、肩关节以及能负重的骨杆和锥体人工骨，修补移植海绵骨的充填材料，不受负重影响的人工海绵骨及兼有移植骨作用的髓内固定材料及宫内节育器等。

使用氧化锆制成的陶瓷关节与陶瓷骨骼机械强度、抗破坏韧性与耐磨耗性能等明显优于氧化铝陶瓷材料。临床医疗检验证实，氧化锆陶瓷材料植入人体后，在物理、化学及生理学方面都比较稳定，且对周围生物组织无刺激性，材料本身不会吸收及腐蚀，显示出优越的亲水性与亲和性。目前部分烧结氧化锆陶瓷已被广泛应用于替代人工骨、人造牙根及人造关节等，有的还被应用于形态修复的整形等医疗方面，更多用作复合材料的增强剂或用作等离子喷涂材料。

1.1.2 非氧化物陶瓷

非氧化物陶瓷临床应用的报道很少，主要是用作硬组织的替换材料。如 SiC 材料，硬度大，且具有高的强度，导热性，导电性好，是一种耐磨、耐腐蚀材料。Si_3N_4 陶瓷具有较高的断裂韧度和高的抗折强度。有报道认为 Si_3N_4 的生物相容性比不锈钢差，也有人通过用 Si_3N_4 代替 ZrO_2 作关节置换假体，发现 Si_3N_4 陶瓷比 ZrO_2 有更好的使用寿命。

1.2 碳质材料

碳质材料在外科植入物中主要包括热解碳、玻璃碳、蒸气沉积碳和碳纤维。热解碳的弹性模量与人体皮质骨相似，用它制作骨科植入体引起的应力遮挡效应要小得多，结合碳质材料的低摩擦性、良好生物相容性和可以直接与骨固定的特性，使其可能用于人工关节、人工骨的研制。

碳质材料应用广泛，具有许多优良的性质，植入人体后化学稳定性好，无毒性，无排异反应，与人体亲和性好，虽然不能与人体组织形成化学键合，但人体组织会慢慢长入碳质材料的孔隙中，具有诱发组织生长的作用。另外，碳质材料具有优良的抗血栓和抗溶血作用性质，不会诱发血栓。碳质材料具有优良的机械性质，如强度、弹性模量、耐磨性等性质，可以通过不同的工艺改变其结构来进行调整以满足医学领域不同用途的需要。

1.2.1 碳质材料的类型

1）热解碳 热解碳具有优良的不可透性和优良的力学性能，是应用最多的一种碳质材料，在流化床内将碳氢化合物（甲烷、丙烷、乙烯、丙烯等）热解（1 000 ~ 2 400℃），使碳沉积在加工好的基体上（一般采用石墨）。在医学上只用1 500℃以下沉积的碳，即低温各向同性碳（LTI 碳），厚度可达 1 mm。为了提高热解碳的硬度，可在流化床内加入合金元素，一般加硅（如二甲基二硅烷）共同沉积，可以得到低温各向同性含硅热解碳（LTI-Si 碳）。

2）玻璃碳 玻璃碳是通过控制固体（指预先成形的高分子材料）如酚醛树脂、糠醇树脂等加热形成的，使聚合物体放出挥发成分留下玻璃状剩余物而形成的，加热速率必须低得足以使挥发物扩散到表面并逸出以避免气泡的形成。加工过程中的体积收缩约为 50%。由于扩散的需要，不可能生产出厚度超过 7 mm 横截面的产品。有相对较低的密度、较好的耐磨性和化学稳定性，但强度和韧性均不如热解碳，用于不承受高机械应力的部位。

3）蒸气沉积碳 蒸气沉积碳是在真空过程中通过氩挥发，用电弧等离子体或高能电子束等手段加热碳氢化合物，使其分解、升华或溅射，沉积在金属、陶瓷或高分子材料表面上的各向同性碳膜，沉积层约 1 μm 。另一种在低压和低温下，用催化剂使含碳浓度高的气相沉积，这种沉积碳被称为 ULTI 碳，它具有各向同性、不透气、弹性好等特性，常用于聚合物、纤维织物和多孔金属植入体的涂层。

4）碳纤维 碳纤维是以有机纤维为原料，目前主要以丙烯腈为基质，在隔绝氧的惰性环境中，原丝经过 1 000 ~ 1 500℃ 高温焙烧，再加以张力牵引，使链状分子中脱掉大部分氢、氮等小分子后，剩下的碳分子按同一方向整齐排列。这样，有机合成纤维就变成了碳纤维，这种碳纤维是黑色细丝，单丝直径 7 ~ 9 μm，抗拉强度可达 3 040 MPa，耐腐

蚀，耐磨损，并有自身润滑能力。但仍属于脆性材料，抗弯强度较低。据报道碳纤维不但能替代损坏了的韧带，而且还能促使新的韧带形成和成长。将碳纤维植入人体代替损坏了的韧带，安全可靠，成功率很高（约为80%）。

1.2.2 碳质材料的物理性能

1）碳质材料的力学性能　所有块状形式的碳质材料，包括热解碳强度很高。最强的各向同性碳具有高于约400 MPa的断裂应力。并且通过硅与碳的共同沉积，强度可超过500 MPa。碳膜（ULTI碳）和纤维，由于它们的结构不同，分别具有750 MPa和4 000 MPa的强度。

由于石墨层内结合强度和层间相对弱结合的结果，可获得高强度与低弹性模量的异常结合。在大多数其他材料中，结合力是均匀的。各向同性碳具有接近25 GPa的弹性模量，相应为钛和钴铬钼耐蚀耐热合金的1/3和1/6。碳的混合键型使其断裂时显示出较大的应变能力。ULTI碳膜显示出断裂时弹性应变超过5%。高强度和较大的应变使各向同性碳很坚固，即它可以在断裂前吸收比其他陶瓷材料更多的能量。如密实LTI-Si碳的断裂能大约是玻璃碳的8倍，是氧化铝陶瓷的3倍。

各向同性碳的弹性模量为20～30 GPa，与人骨接近，植入人体后可随骨变形，并减少应力集中，防止骨再吸收和松弛。碳质材料可承受周期负载而不出现强度损失，而其他材料如金属、聚合物和陶瓷在周期负载下强度降低。碳质材料具有耐疲劳性，能满足人工心脏瓣膜要求在周期载荷下永久运转而不断裂。

2）碳质材料的磨损性能　人工心脏瓣膜预加载摩擦测试表明，碳质材料的耐磨损性能明显取决于它的结构。低密度碳、玻璃碳和LTI热解碳都具有低耐磨损性，耐磨性随着硬度和密度的增加而增加，耐磨性的进一步提高，可通过硅与LTI碳共同沉积来获得。由于LTI-Si碳质材料与金属的摩擦损失很低，在大多数人工心脏瓣膜中得到证实。但人工心脏瓣膜最好的配合还是LTI-Si碳与LTI-Si碳配合。

1.2.3 碳质材料的生物相容性

碳质材料在生物环境中是稳定的，近于惰性，具有良好的生物相容性，于人体安全、无毒。在血液、软组织和骨中的相容性得到许多实验证明。临床研究表明对应于体内防御机制，碳质材料是惰性的，在软组织和骨骼中仅有轻微的组织反应。

碳纤维移植在鼠的膝关节内，6个月后经显微镜观察，未发现软骨的异常变化，但有碳微粒经淋巴系统移至淋巴结内。用羊做同样实验，两年后检查肺、脾、肝均未发现碳纤维，说明碳仅存在于淋巴结内。中国陈兰田1978年曾做过11只狗的全髋关节与人工股骨头碳素关节置换手术，观察最长时间370天，在埋入碳的周围组织中均未见到异常，肝、肾、心、肺亦无碳颗粒沉积。戴红莲用碳纤维增强磷酸钙骨水泥埋植到狗的股骨内，定期检查，周围组织未见异常，新骨发育良好，具有良好的生物相容性和血液相容性。

1.2.4 碳质材料的临床应用

低温热解各向同性碳（LTI碳）技术首先应用于宇航和原子能工业，目前用于制作人工心脏瓣膜的病例已超过60万。我国最早研制LTI碳人工心脏瓣膜始于1975年。心脏瓣膜浸于血液中不断运动，要求高度的抗血栓性、耐磨性、低密度和长期使用无疲劳。碳质材料几乎是目前应用最多的瓣膜材料。大量动物实验及临床应用证明，LTI碳作为目前最理想的人工机械瓣膜材料，有以下优点。

① LTI碳涂层有足够的强度，十分耐磨，心脏耐磨模拟实验结果表明可耐用数十年。

② 具有优异的血液相容性，不产生血凝和血栓。原因是SILTI碳与血液之间能生成一种蛋白质中间吸附层，此层不引起蛋白质的改变。

③ 抛光后的SiC涂层，是致密不透性的，不会引起降解反应。

④ 无毒，无刺激性，不致癌。

1990年航空航天部703所研制成功GK-2机械瓣膜。瓣膜阀体是各向同性石墨材料，采用比较容易控制的平稳态流态床工艺，沉积含Si各向同性热解碳涂层（简称YW-Si，LTI碳涂层）。涂层主要性能与国外差不多。临床应用已达6 000例，最长已10年，无一例发生机械性故障。瓣膜在生理条件下磨损寿命可达60年。

碳质材料是目前人体心血管系统采用的唯一抗血栓最好的无机材料，但是用这种材料制作的机械瓣膜的最大弱点仍然是易发生血栓、栓塞，因而必须长期服用抗凝剂。西南交通大学的黄楠教授报道热解碳植入到犬腹大动脉中，两周后，热解碳表面红细胞发生了严重变形，红细胞、血小板及纤维蛋白原互相堆垛形成三维的血栓；置入犬右心房30天后，热解碳表面已形成网状结构，90天后形成血栓。目前还没有理想的人工心脏瓣膜。因此进行表面改性改善热解碳的表面抗血栓性能，发展有柔抗性、生物相容性新材料做成的人工瓣膜，也许能改变当前这种情况。

临床应用医用碳素材料主要用于心血管系统和骨科的修复。常作为金属和聚合物的涂层材料使用，是制造人工心瓣膜、人造血管的良好材料。碳纤维和聚合物的复合材料可用于人工肌腱、人工韧带、人工关节等；玻璃碳、热解碳等可用于制造人工牙根等；活性炭可用作透析装置中的吸附材料。若以纤维增强的形式出现，还可以制造心肺机上的各种受力结构部件，是一种理想的人工心肺机的管道材料，可用于取代血管和制作经皮管道等。表3.9-5列出了医用碳素材料的主要临床应用。

表3.9-5 医用碳素材料的临床应用

材　料	玻璃碳	LTI碳、SLTI碳	ULTI	碳纤维	碳复合材料
人工骨	○	○	○		○
人工关节		○			○
人造齿根	○	○	○		
心脏瓣膜		○			○
人造血管				○	○
人造食管				○	○
人造肌腱				○	○
人造韧带				○	○

1.3 惰性生物玻璃陶瓷

玻璃陶瓷又称微晶玻璃，是在玻璃基质中加入晶核形成剂，并通过一定的热处理，使玻璃基质中有晶体生成，即形成玻璃与晶体共存的状态。惰性玻璃陶瓷主要应用于口腔医学领域。

玻璃陶瓷是20世纪50年代初发展起来的，具有较高的机械强度和硬度、良好的化学稳定性。按基础玻璃成分可分为硅酸盐、铝硅酸盐、硼硅酸盐、硼酸盐及磷酸盐五大类，也可根据玻璃析出的结晶成分分成氧化铝质、白榴石质、云母系、磷灰石质玻璃陶瓷。表3.9-6列出一些惰性生物医用玻璃陶瓷材料的应用和特征。

表 3.9-6　惰性生物玻璃陶瓷材料的种类、应用和特征

惰性生物玻璃陶瓷	应用	特征
$MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-CaF_2$ 系玻璃陶瓷	股骨头	高强度，耐磨
$K_2O-MgF_2-MgO-SiO_2$ 系玻璃陶瓷 $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$ 系玻璃陶瓷 $MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5$ 系玻璃陶瓷	齿冠	可铸造，折射率接近自然齿，美观
$Li_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ 系玻璃陶瓷 $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 系玻璃陶	体内治疗癌症	含强磁性晶体，可转变放射性

1.3.1　玻璃陶瓷的结构

玻璃陶瓷是由结晶相和玻璃相组成的。结晶相是多晶结构，晶体细小，比一般结晶材料的晶体小得多，一般小于 0.1 μm。晶体在微晶玻璃中的分布是按三度空间取向。在晶体之间分布着残存的玻璃相，玻璃相将大量的、粒度细微的晶体结合起来，结晶相的数量一般为 50%～90%。玻璃相的数量为 5%～50%，玻璃陶瓷中结晶相、玻璃相分布的状态随着它们的比例而变化。当玻璃相占的比例大时，玻璃相呈现为连续的基体，而彼此孤立的晶相均匀地分布在其中；如玻璃相数量较少时，玻璃相分散在晶体网架之间，呈连续网络状；当玻璃相数量很少时，它就以薄膜的状态分布在晶体之间。而玻璃陶瓷的性能主要由析出晶体的种类、晶粒大小、晶相的多少以及残存玻璃相的种类及数量所决定。而以上诸因素，又取决于玻璃的组成及热处理制度。另外，成核剂的使用是否适当，对玻璃的微晶化起着关键的作用。

1.3.2　惰性生物玻璃陶瓷的临床应用

20 世纪 80 年代新开发的可铸造玻璃陶瓷因其具有与天然牙相似的机械性能、良好的生物相容性及与人牙釉质相似的美学特性受到国内外学者的广泛重视，并成为具有极大开发前景的口腔修复材料。美国 Corning 玻璃公司开发的 Dicor 玻璃陶瓷材料投放市场有十多年，这种修复体的美学效果已得到广泛认同。但其长期临床观察失败率较高也已引起重视。Moffa 在 1988 年发现 Dicor 磨牙冠、双尖牙冠和前牙冠 3 年内失败率分别为 35.3%、11.8%、3.5%；Ellison1992 年的研究结果表明，7 年内 Dicor 后牙冠失败率为 40%，主要表现为冠破裂。厂家认为后牙冠失败的主要原因是牙　面部分的厚度小于 1.5 mm。而三维有限元应力分析结果表明：如果黏固剂层致密，且无大气泡，则牙　面部分的厚度并不是引起失败的主要原因。有些学者认为，如果酸蚀处理冠组织面并用树脂基黏固剂黏固可提高冠的抗弯强度，但此观点有待实验证实。目前报道的惰性玻璃陶瓷有十多种。

(1) 氧化铝质玻璃陶瓷

1903 年，美国密执安州牙医 Charles Land 采用铂箔技术用长石瓷在耐火模上制出第一个色泽与自然牙近似的瓷夹克瓷 (porcelain jacket crown)，由于该瓷抗弯强度低，仅 60～70 MPa，齿冠易于破裂，应用受到限制。法国于 1988 年首先报道了玻璃浸渗氧化铝核瓷，之后由德国 Vita 公司改进并形成商品 hi-ceram（直接烧结高铝瓷）和 in-ceram（粉浆涂塑铝瓷）。这是第一个成功用于全齿冠桥的临床修复技术。该技术是在代型上用氧化铝粉涂塑形成冠的核形，通过烧结使氧化铝颗粒表面初步熔结，形成一个稳定的立体网络结构，然后渗透烤瓷，使熔融的玻璃料通过毛细作用渗入氧化铝颗粒之间的孔隙中，形成复合的网状交联结构，所制材料大致组成为：Al_2O_3 82%，La_2O 12%，SiO_2 5%，CaO 0.5% 和 0.5% 其他氧化物。Al_2O_3 颗粒平均为 3.8 μm，其抗弯强度为 420～520 MPa，具有良好的操作性能和遮色性能。20 世纪 90 年代初，该公司又相继推出以镁铝尖晶石为主晶相的 in-ceram spinel 和含有 67% 氧化铝、33% 氧化锆、粒度为 1～5 μm 的陶瓷粉的 in-ceram zirconia 以及 celay/in-ceram 技术，使该全瓷修复技术发展成完整的体系。该材料具有良好的力学性能、光学性能和生物相容性，突出特点是修复体底层陶瓷强度高。它不仅可以制作嵌体、高嵌体、前后牙冠，还可制作前后牙固定桥，是一种有前景的牙科固定修复材料。但其制作过程复杂，周期较长。

(2) 白榴石质玻璃陶

这是一种可铸造陶瓷，是经铸造工艺以玻璃态成形，之后经热处理产生结晶相而瓷化的玻璃陶瓷材料，是近年用于全瓷修复体的材料之一。白榴石 ($K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2$)，热膨胀系数为 31×10^{-6}/℃。白榴石结晶既可以调整产品的热膨胀系数，又可以提高其强度。由于分散在玻璃基质中的白榴石结晶热膨胀系数高，冷却时可使玻璃处于压缩状态，因而增加了其潜在强度。这种无收缩高强可铸造玻璃陶瓷材料，其主要特点是：①工艺简便，无需长时间晶化；②成形温度较低，可降低成本；③强度较高；④成品色泽美观逼真；⑤生物相容性良好。多用于制作嵌体白榴石质玻璃陶瓷产品主要有以下几种。

1) Opect HSP 美国产品，半透明性好。其成分为 SiO_2、Al_2O_3、K_2O、CaO、Na_2O 和 B_2O_3，晶粒大小约为 4 μm，抗弯强度为 105～170 MPa。

2) IPS Empress 列支敦士登产品，其成分为 SiO_2、Al_2O_3、K_2O、CaO、Na_2O 和 TiO_2 等，抗弯强度达到 180 MPa，析出相呈现为不同组态的片状孪晶，与非晶基体结合甚好。

(3) 云母系玻璃陶瓷

云母系可铸造玻璃陶瓷晶化前玻璃体含 SiO_2 较多，晶化后生成物主晶相为硅氟云母。云母结晶增强的玻璃陶瓷材料已广泛应用于临床中，这类材料产品主要有以下两种。

1) Dicor 由 Corning 玻璃公司和 Dentsply 公司推出的商品，主要成分为：SiO_2 61%，MgO 19%，K_2O 9%，少量 MgF_2、Al_2O_3 和 ZrO_2。结晶相为四硅氟云母，晶体占总质量的 55%。Dicor 为可铸造玻璃陶瓷。晶化处理后，玻璃基质中云母结晶相互交错，使其强度提高，抗弯强度为 115～150 MPa。该产品具有良好的物理力学性能，与牙釉质接近，可用于全冠、贴面、全瓷固定局部义齿 \ 陶瓷冠核 \ 嵌体及高嵌体的制作。缺点是修复体本身不能调色，色泽不够理想，需后续处理饰瓷处理，修复体制作费时，且工艺复杂，目前尚未见有着色型可切削云母微晶玻璃上市。

2) Cerec Dicor MGc 美国产品。玻璃基质中氟金云母 ($KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$) 结晶占总质量的 70%，抗弯强度 145～170 MPa。它是一种可切削玻璃陶瓷，能够用普通金属加工机械进行车、铣、刨、钻等加工，主要用于计算机辅助设计 (CAD) 和计算机辅助制作 (CAM) 修复技术。

可切削玻璃陶瓷的应用，使修复体的制作快捷、精确、美观、安全，但机械强度较低，大多在 200 MPa 以下，目前主要用于制作嵌体、贴面和单个前牙冠。采用 CAD/CAM 技术对可切削陶瓷进行加工，可实现当天就诊，当天戴牙完成。因此，该技术被国内外专家认为是口腔修复体制作技术未来发展方向。为改进可切削陶瓷的力学性能，国内外学者们尝试采用热压法、氧化锆增韧法、玻璃渗透多孔氧化铝复合材料、高性能氧化锆陶瓷材料来解决强度问题，获得初步成果，但仍需继续改进。

(4) 治疗用生物医学玻璃

植人生物体内起治疗癌病作用的生物医学玻璃提出了两种玻璃系统。一种是含铁磁性晶体的玻璃陶瓷。当加热到43℃时，癌细胞被杀死而正常细胞则不会受到损害。肿瘤比正常组织更容易被加热，因为肿瘤里的神经和血管系统没有完全展开，因而高温是一种副作用小而治疗效果好的方法。然而很难找到在肿瘤部位加热的办法，特别是深部肿瘤。当在肿瘤周围植入铁磁性材料并加上交替磁场后，就可通过磁滞的损失达到加热肿瘤的目的，即使肿瘤在很深的部位。在玻璃陶瓷中，铁磁相可以存在于生物活性或生物相容的基质内。对于生物活性基质，铁磁性玻璃陶瓷能与骨形成键合，在表面层形成磷灰石层，稳定地固定在肿瘤周围。如含有强磁性的铁酸锂（$LiFe_5O_8$）的 Li_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2-P_2O_5 系结晶化玻璃，基质为 α-Fe_2O_3，玻璃相为 Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5 的玻璃陶瓷，将其埋人肿瘤位部附近，当把该部位置于交流磁场下时，材料由于磁滞损耗而发热，42～45℃加热能使癌细胞死亡。其矫顽力为 14 483.2 A/m，当这种玻璃陶瓷粉注射人老鼠的大腿后，用交替磁场（10 kHz，39 789 A/m）作用 2 h，植人的癌细胞即被杀伤。

另一种是 25%～55% Y_2O_3-13%～30% Al_2O_3-25%～47% SiO_2 系统玻璃。在 1 500～1 600℃铂金坩埚中熔化约 3 h，可浇注成条块状，800℃退火 8～12 h。玻璃密度为 2.81～3.82 g/cm^3。具有较高的硬度（VHN）：6.36～8.28 GPa。这种玻璃经中子射线照射，把玻璃中的 Y（钇）变成半衰期为 64.1 h 的 β 射线（钇 90）。把这种玻璃植人肿瘤部附近，β 射线可使癌细胞死亡。不管哪种情况，上述两种生物玻璃陶瓷都具有生物相容性，在体内是稳定的。

惰性生物玻璃陶瓷除用于口腔修复材料外，还可用于人工关节。1967 年，一位瑞士学者研究了一种具有生物相容性的玻璃陶瓷，其主要成分为 SiO_2、Na_2O、CaO、P_2O_5、La 系元素或钇的氧化物。我国是从 1974 年开始进行玻璃陶瓷人工关节研究的，经大量的实验确定了 SiO_2-Al_2O_3-Li_2O 系统，以 Ag 为晶核剂，生成以 $Li_2O\cdot SiO_2$ 为主要晶相和少量 SiO_2、β-$Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2$ 晶体的玻璃陶瓷材料。动物实验表明，这种玻璃陶瓷人工关节具有良好的生物相容性，且力学性能较好，耐腐蚀，抗氧化，无毒，是一种较为理想的人工关节材料。但没有临床应用的报道。

1.4 其他生物惰性医用无机材料

其他生物惰性医用无机材料如普通陶瓷、SIALON 陶瓷、铝酸钙等，目前临床应用得较少。普通陶瓷材料使用得比较早。1808 年初成功地制出了陶瓷，真正用在牙床上是在 1850 年以后，广泛应用则是在 1960 年之后，陶瓷材料的原料是长石、石英和高岭土。化学组成大体为 SiO_2 50%～60%、Al_2O_3 10%～20%、K_2O_7 约 10%。为调整热膨胀系数，常加人少量 Na_2O、CaO、MgO、BaO 等。为调节透明度，需加人 ZrO_2、TiO_2。日本最近开发出一种 Na_2O-TiO_2-GeO_2 系玻璃陶瓷。将 0～50%的电熔氧化铝微粉（5 μm）与玻璃粉末混合，10 MPa 压制成形，1 000℃烧成。可用作半透明的齿科陶瓷材料。

生物惰性医用无机材料具有很好的力学性能，作为人工关节材料、心血管材料和口腔修复材料，有较广泛的临床应用。但由于与机体组织不能形成有机的结合，从而限制了它的应用效果和应用范围。因此必须对这一类材料进行改性，或与其他材料进行复合，提高其与机体组织的亲和性和结合强度，以满足临床应用的需要。

2 生物活性陶瓷

“生物活性”最早是由 1969 年美国学者 L.L.Hench 提出来的，他在研究生物玻璃时发现生物玻璃植人骨内后，在界面上与骨及软组织形成了化学键性结合，因此，他定义有利于植人体材料与活体组织形成键合的特性为生物活性。而这种能在陶瓷材料界面上诱出特殊生物反应并导致组织与材料之间形成化学键合的材料为生物活性陶瓷。生物活性陶瓷在体内有一定溶解度，能释放对机体无害的某些离子，能参与体内代谢，对骨质增生有刺激或诱导作用，能促进缺损组织的修复，显示有生物活性。如生物玻璃、羟基磷灰石、生物活性玻璃陶瓷等。这类材料中或含有磷灰石，或与体液反应之后所产生的磷灰石能与骨结合为一体，形成骨性结合界面，或含有能与人体组织发生键合的羟基（OH^-）等基团。这种结合属于化学性结合，因此其强度高，稳定性好。界面结合强度随着时间增长而增强，与骨折愈合的情形相似。典型的生物活性陶瓷主要包括两类：一类是生物活性玻璃和玻璃陶瓷，另一类是磷酸钙基生物陶瓷。

2.1 生物活性玻璃

1969 年，美国 Florida 大学的 L.L.Hench 教授开发的 45S5 生物玻璃，成功地用于人体硬组织的修复，它能与生物体内的骨组织发生化学结合，这种生物活性玻璃是基于人骨成分设计的。该种玻璃含 SiO_2 45%～55%、Na_2O 20%～25%、CaO 20%～25%、P_2O_5 0～15%。45S5 表示含 45% SiO_2 形成 Ca/P 比为 5 的网络 S。对 45S5 成分的三种结晶状态（即非晶态、部分结晶态和完全结晶态）同时进行了体内外试验研究。早期的鼠股骨植人试验表明，所有 45S5 生物玻璃在 6 周后均与皮质骨形成键合，植人体的结晶状态对此并无影响。但是，作为对照组的纯 SiO_2、99.5% Al_2O_3 和 99.9% MgO 却在组织学观察切样制备过程中从植人部位脱出。试验证明，45S5 玻璃或玻璃陶瓷表面具有明显的异相成核和生长羟基磷灰石的能力。当晶体生长达到一定厚度时，基体效应消失，结晶率与静态羟基磷灰石的沉积相当。玻璃或玻璃陶瓷基体的净效应就是加速界面处羟基磷灰石结晶的速率。

在这个 SiO_2-Na_2O-CaO-P_2O_5 四元体系中，保持 P_2O_5 6% 的含量不变，改变 SiO_2、Na_2O、CaO 三种氧化物的含量，研究已经证明在一定范围内熔制成的玻璃都具有生物活性。与传统的 SiO_2-Na_2O-CaO 玻璃相比，生物玻璃的组成有三个特点：①SiO_2 含量低于 60 %（摩尔分数）；②Na_2O 和 CaO 含量高；③CaO/P_2O_5 比率高。这种关系可用系数 K 来表示：

$$K=\frac{SiO_2}{CaO+Na_2O+K_2O} \tag{3.9-2}$$

图 3.9-16 为 SiO_2-Na_2O-CaO 的三元相图。生物活性玻璃既能与骨形成键合，也能与软组织键合。但是生物活性与 SiO_2 的含量有关。当 $K=0.85～1.2$ 时（A 区），玻璃表面首先生成 SiO_2 富集层，随后 Ca、P 元素在其表面上沉积，形成羟基磷灰石膜而与骨键合。该区的玻璃不到 30 天即可与骨产生结合；当 $K>1.5$ 时（B 区），SiO_2 的含量大于60 %（摩尔分数），玻璃化学性能相当稳定，类似惰性材料，玻璃活性太低，不与骨直接结合；当 $K<0.85$ 时（D 区），不能形成稳定玻璃，也不能与骨结合。处于 C 区的玻璃活性太高，可被吸收，植人 10～80 天玻璃消失，不能形成结合。E 区的生物活性玻璃既能与骨形成键合，也能与软组织键合。向生物玻璃中加人 K_2O、MgO、CaF_2、B_2O_3，等成分，可以扩大 A 区，压缩 B 区，得到既能满足生物学要求，又具有实用价值的生物玻璃。

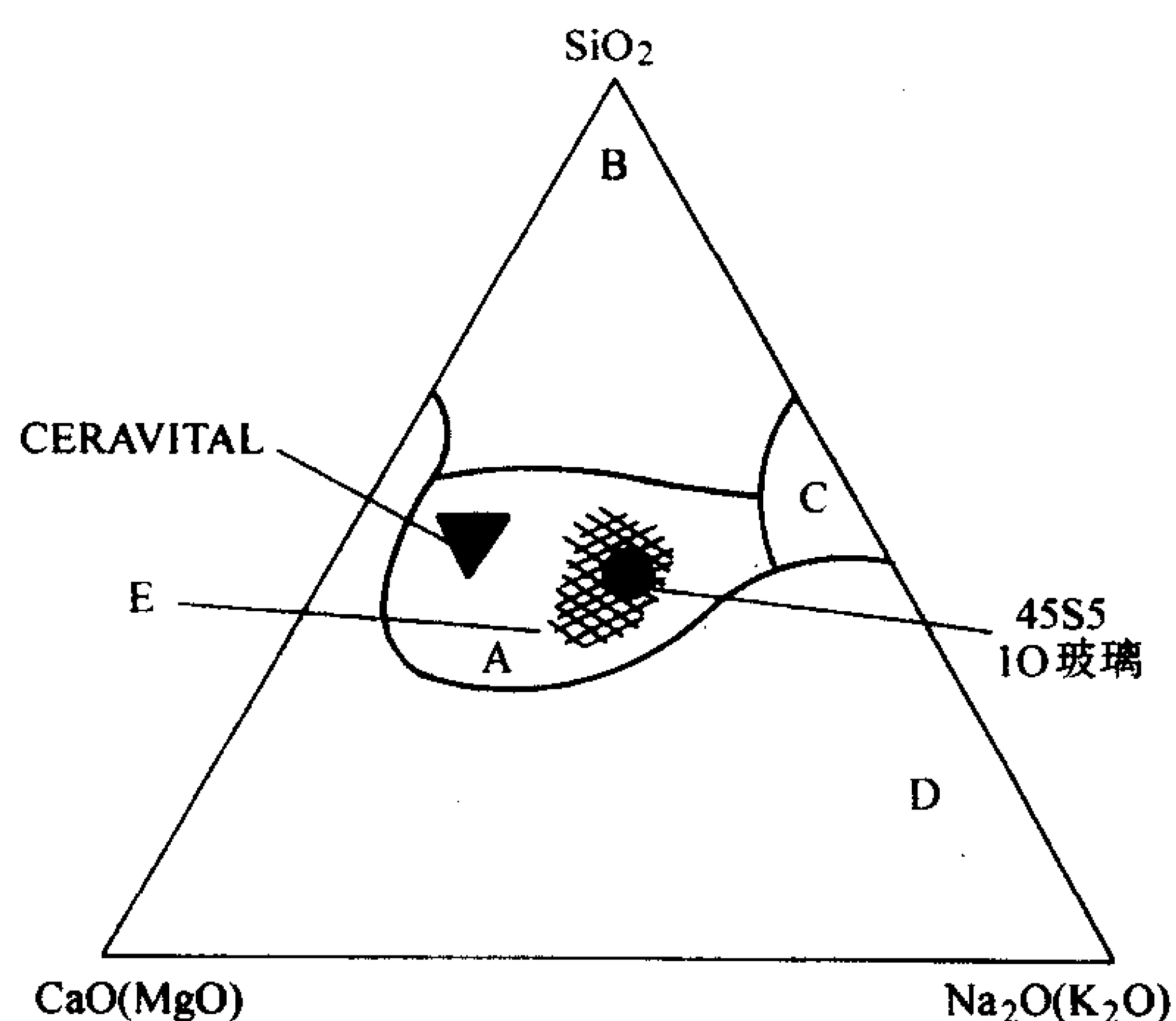


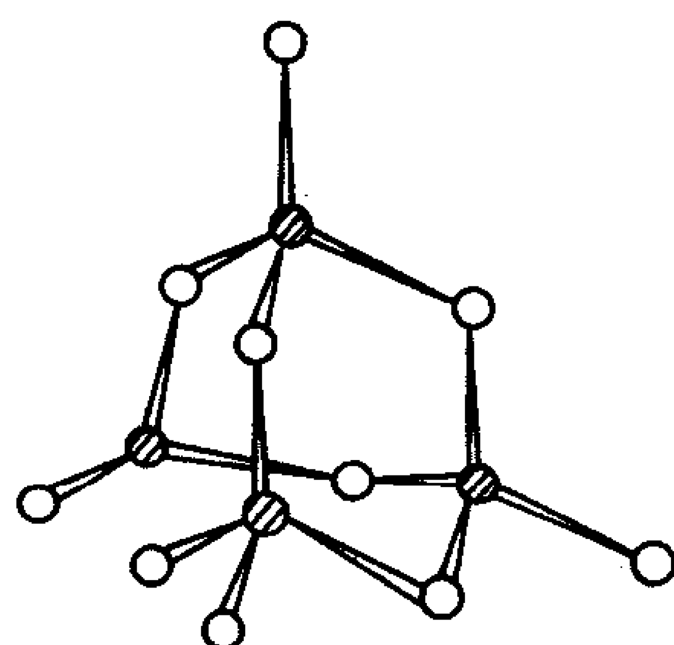
图3.9-16 生物玻璃的组成与其生物活性的关系

A—骨键合区；B—生物惰性区；C—可吸收区；
D—不成玻璃；E—软、硬组织键合区

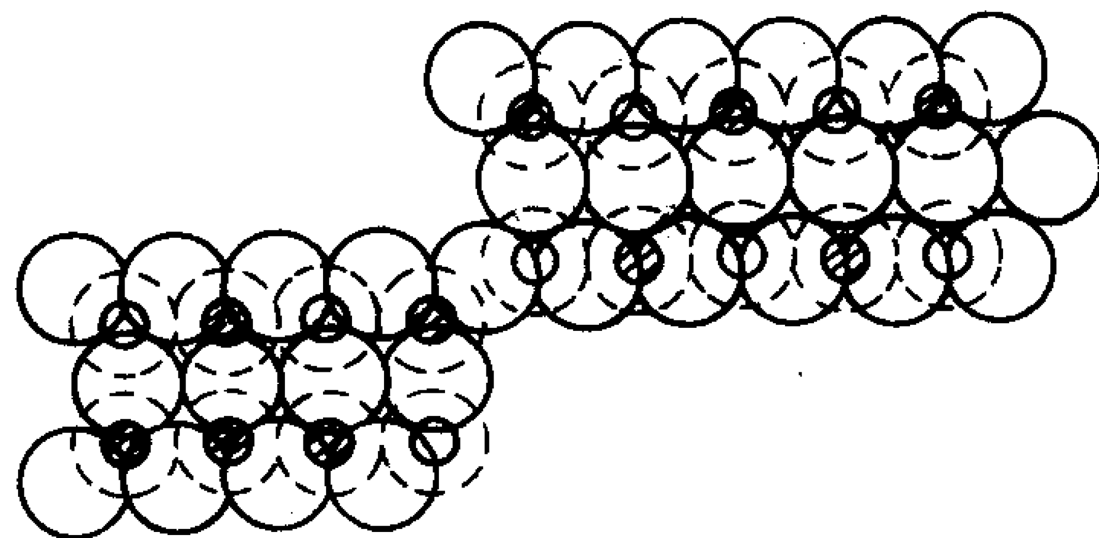
2.1.1 生物活性玻璃的制备与结构

生物玻璃的制备方法与工业玻璃类似，于高温熔制，均化后浇注到不锈钢模具中成形，退火后，得到其制品。基于生物材料的特殊要求，制备生物玻璃必须采用高纯试剂作原料，用铂坩埚为熔制容器，以尽可能减少杂质混入。由于生物玻璃化学稳定性差，易与环境中的水分反应，在加工、灭菌及保存中，应尽可能保持干燥，防止变质。

这种玻璃之所以具有活性，一方面由于它的成分与骨组织相近，另一方面由于它的化学不稳定性。作为生物活性玻璃，主要指的是含 CaO 和 P_2O_5 的玻璃。而在磷氧化物中（如 P_2O_3、P_2O_4、P_2O_5），只有 P_2O_5 才能形成玻璃。已经证明，和晶态 P_2O_5 一样，磷氧玻璃的基本结构单元是磷带双键的磷氧四面体是 P_2O_5 玻璃中的不对称中心，它是导致磷酸盐玻璃黏度小、化学稳定差和热膨胀系数大的主要原因。如图3.9-17所示，P_2O_5 分子间由范德华力连接的，P_2O_5 玻璃也是层状结构，层之间的作用为范德华力。当 P_2O_5 熔体中加入 Na_2O 时，将层状转变为链状，键之间由 Na—O 离子键结合在一起，导致非桥氧增加，使磷氧网络断裂，结构不稳定。在植入初期通过离子交换和网络溶解释放出钠、硅等。X射线衍射证明：二元碱磷酸盐玻璃和二元硅磷酸盐玻璃有两个共同点：①结构单元都是四面体；②加入修饰氧化物都导致非桥氧增加。但在 RO-P_2O_5 系统的玻璃中，情况却不同，当 RO 含量为 0～50%（摩尔分数）范围内时，随着 RO 含量的增加，玻璃的软化温度上升，热膨胀系数下降。因此在 P_2O_5 玻璃中加入 RO，不足使磷氧网络断裂，而是使结构趋于牢固。



(a) P_4O_{10}分子的结构



(b) P_2O_5 玻璃的层状结构

图3.9-17 P_2O_5 玻璃的结构

2.1.2 生物活性玻璃与骨的键合和机制

生物玻璃与骨之间的键合最初提出了7种可能的类型，即通过磷酸根基团键合、氨基键合、羟基键合、氢基键合、结构氢键键合、混合型键合和外延生长无机物键合。科学家们做了大量实验发现这种生物活性玻璃与生物组织的结合机理包含一系列复杂的物理化学反应和超结构现象：

① 钠离子或钾离子与体液中的氢离子快速交换；

② 由于 Si—O—P 键的破坏，引起可溶解的 SiO_2 损失进入体液，并在玻璃界面形成 Si—OH 和 Si $(OH)_4$ 团；

③ 在表面富 SiO_2 层凝聚和再聚合；

④ Ca^+ 和 PO_4^{3+} 通过富 SiO_2 层迁移到表面；

⑤ 在富 SiO_2 层顶部形成 CaO-P_2O_5 薄膜；

⑥ 靠可控制扩散碱离子交换富 SiO_2 层生长；

⑦ 由于体液中可溶解磷酸钙的结合作用，无定形富 CaO-P_2O_5 薄膜生长；

⑧ 由于与 OH^-、CO_3^{2-} 或 F^- 结合，无定形 CaO-P_2O_5 薄膜结晶化，形成一种混合羟基、碳酸根、氟的磷灰石层；

⑨ 在骨胶原纤维周围、在所吸附的黏液糖化物中及骨芽和纤维产生的其他蛋白质内，磷灰石晶体产生凝聚和化学结合。

按照这种次序反应的结果，就在骨组织和植入物之间形成了一个界面结合区，在 100～120 μm 富 SiO_2 层的顶部是一层 30 μm 水化了的 CaO-P_2O_5 晶体。因此键合是通过植入体表面产生无定形表面凝胶层实现的。成熟骨细胞通过胶原纤维铺置到这层无定形键合层上，随后矿化在胶原网络中发生，结果是生长的晶体桥联植入体和成熟骨的界面空间。也就是说界面是以胶原与羟基磷灰石的混合型键合和羟基磷灰石外延生长键合为两种主要的键合方式。目前，仍缺乏从分子水平上对界面结合机理的深入认识。

对生物活性玻璃组分变化与生物活性关系的研究表明，组分中磷含量存在一个最佳值，此时生物活性玻璃提供界面矿化过程充足的钙离子和磷酸根离子，但又不能过量。生物活性玻璃形成生物活性羟基磷灰石层的前提是形成可溶性二氧化硅凝胶层。部分或全部用钾替换组分中的钠并不影响骨与生物活性玻璃间的界面结合，说明这两种元素在键合中的作用相似。然而，用镁替换钙却削弱键合的形成，这是与骨形成时容易受钙、镁比例影响。

生物活性玻璃/骨界面键合强度可达到这样的水平：在力学实验中，断裂不是发生在骨内一侧就是发生在材料内侧，界面键合处却保持完整。由于这一原因，无法测出界面结合强度的上限。当生物活性玻璃/骨界面键合形成后，这

种键合很牢固，与正常愈合的骨折界面强度等效。

生物玻璃主要用于骨缺损的修复和替换。由于其机械强度低，仅能用于承力不大的体位，如牙小骨、指骨，拔牙后牙槽脊保持，药物送达和缓释载体等。将其涂覆于钛合金或不锈钢表面，也可作为人工牙根或关节。生物活性玻璃中由于含有 K、Na 等元素，化学稳定性、长期耐久性较差，强度低。为了使材料与骨骼牢固结合，可通过以下方法提高机械强度：①通过在析出磷灰石的微晶玻璃中析出其他晶体进行强化；②将磷灰石多晶体与无机纤维复合进行强化；③将含有 CaO 及 P_2O_5 的玻璃、微晶玻璃或磷灰石多晶体涂覆于氧化铝或不锈钢上。

2.2 生物活性玻璃陶瓷

为了克服生物玻璃在力学上的缺点，人们进行了含磷灰石和硅灰石结晶的玻璃研究，在保持生物活性玻璃与骨组织良好键合优点的同时，其力学性能也得到了提高。通常将生物活性玻璃陶瓷（bioactive glass ceramics）也称为生物活性微晶玻璃，它是一种多相复合材料，含有一种以上的结晶相及玻璃相。对含有磷灰石或磷酸三钙微晶或自身不含磷灰石结晶，但在体内能与组织液发生化学反应而在表面生成羟基磷灰石层的微晶玻璃都称为生物活性玻璃陶瓷，它具有不同程度的表面溶解能力，易被体液浸润，生物相容性好，植入骨内能直接与骨组织形成键合。是新一代的人体硬组织修复材料，已成为医用生物陶瓷的重要分支。玻璃陶瓷是由特定组成的玻璃经控制结晶化处理而得到的多晶固体。根据玻璃在随后结晶化处理时的稳定性或对制品性能的要求，可选择不同的成形工艺。浇注成形可获得致密体；将玻璃粉碎，采用粉末烧结工艺，可得多孔烧结体。将成形物在特定的核化及晶化温度下热处理，即得到玻璃陶瓷。这两个特征温度通常用差热分析法测定。它们保持的时间、升降速度等与结晶粒度，数量相关，并影响材料的性能。生物玻璃陶瓷通常含有一种或一种以上的结晶相，其含量约占总体积的 50% ~ 90%，其余是玻璃相。结晶相的结晶粒度很小，约为 0.1 μm 至数微米，均匀地分布在玻璃基质中，使材料呈各向同性。与羟基磷灰石陶瓷等生物陶瓷相比，其主要特点是：

① 具有多元组成，可在较大范围调整其组成、结构和相成分，赋予其新的性能，如：生物活性、可切削性、可降解性、自凝固能力，可铸造成形等；

② 化学性能稳定，可长期稳定行使功能；

③ 机械强度高，微晶化处理提高母体玻璃强度数倍至十数倍；

④ 含适量玻璃相，成形加工性能好，容易制成多种形态的医用器件，满足临床要求；

⑤ 制造工艺成熟，产品性能稳定，易于批量生产，可以铸造成形烧结制备复合涂层，优于普通磷酸钙陶瓷。

自从 L.L.Hench 发明生物活性玻璃之后，用作人体植入物以来，为改善材料的强度、化学稳定性和加工性能等，各国学者陆续开发了各种生物活性玻璃陶瓷。目前广泛应用的商品化生物玻璃和玻璃陶瓷的化学成分和相组成见表 3.9-7，其力学性能见表 3.9-8。各类生物活性陶瓷都含有一定数量钙和磷的氧化物，因而在体内能与体液作用，生成磷灰石表面层，在组成上与骨类似。它们与骨键合的界面结合强度均高于材料本身，或者骨组织的强度。生物活性玻璃的一个显著特点就是通过调整其多元组成，改善力学强度和成形加工性能和可以制成多种形态的制品。

表 3.9-7 生物玻璃与生物玻璃陶瓷的化学成分和相组成 %

生物材料	SiO_2	P_2O_5	CaO	Ca $(PO_3)_2$	CaF_2	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	相组成
45S5, Bioglass[R]	45.0	6.0	24.5			24.5			SiO_2-P_2O_5-CaO-Na_2O
Ceravital[R] KGS	46.0		33.0	16.0		5.0			磷灰石 + 玻璃相
Cerabone[R] A-W	34.0	16.2	44.7		4.6				38%磷灰石 + 34% Wollastonito + 28%玻璃相
Bioverit[R]	19 ~ 52	4 ~ 24	9 ~ 30		5 ~ 15	3 ~ 5	3 ~ 5	12 ~ 33	20% ~ 40%磷灰石 + Phlogopite + 玻璃相

表 3.9-8 生物玻璃和生物玻璃陶瓷的力学性能

生物材料	密度/$g \cdot cm^{-3}$	硬度/HV	抗压强度/MPa	抗弯强度/MPa	弹性模量/GPa	断裂韧度/$MPa \cdot m^{1/2}$
45S5, Bioglass[R]				45	35	
Ceravital[R] KGS			500	100 ~ 150		
Cerabone[R] A-W	3.07	680	1080	215	118	2.0
Bioverit[R]	2.8	500	500	100 ~ 160	77 ~ 88	0.5 ~ 1.0

生物活性玻璃陶瓷的机械强度、热稳定性、膨胀系数等，主要取决于其结晶相的成分、数量及晶粒尺寸。其生物活性还与其中玻璃相的多少有关。当组成中含有活动性较大的碱金属或碱土金属离子时，它们容易被体液浸出，产生有限的溶解，对提高生物活性有利。玻璃陶瓷结构的多相性，被认为是具有生物活性的条件之一。在体液中发生的溶解、沉积、离子交换等反应，往往在界面区进行。各种相的比例、结合状态、分布状况等都影响材料性能。生物活性还与表面结构有关，当表面含有极性基（如 Si—O 或 OH^-），或有结晶缺陷、气孔等时，会加速反应，促进骨修复。研究发现，生物体组织可以长入 40 ~ 100 μm 的孔隙内；当孔径大于 100 μm 时，可观察到其中骨矿化现象。玻璃陶瓷与活体骨组织键合是通过在体内环境中玻璃陶瓷表面形成的磷灰石层实现的，玻璃陶瓷体相中的磷灰石相在键合形成中不起作用。在体内环境中形成表面磷灰石相是通过玻璃陶瓷体相中的硅灰石和玻璃相降解，释放的 Ca^{2+} 和 $HSiO_3^-$ 间的反应完成的。在无 P_2O_5 的 CaO·SiO_2 玻璃体系中，也能形成表面磷灰石型结构而实现与活体骨的键合。

生物活性玻璃陶瓷应用领域不断扩展，由最初主要在口腔应用，例如下颌骨置换、牙槽嵴增高、牙周病治疗、根管充填、盖髓、拔牙窝充填、预防牙槽萎缩、骨腔充填、牙冠牙面修复惮扩展到外科应用（人工脊椎、膝关节髌骨、骨疏松治疗、人工关节松动的处理等）、整形外科（隆鼻术、颏部增高、人工喉管支架、义眼台等）、药物缓释载体（抗结

核药及抗癌药）等。国外采用玻璃陶瓷综合工艺，以热等静压方法制成人工脊椎、髂骨等修复体，抗弯强度达 215 MPa，抗压强度达 1 080 MPa，是已知最坚固的玻璃陶瓷修复物。此外，含有铁磁性物质的玻璃陶瓷用于肿瘤热疗，含放射性同位素玻璃陶瓷用于肿瘤放疗，微孔玻璃陶瓷作为药物载体等。

生物活性玻璃陶瓷组成体系很多，根据组成的不同而各具特性。生物活性玻璃陶瓷作为一种人工骨植入材料，要求具有如下性能：①良好的生物相容性；②能与骨组织形成化学结合；③良好的力学性能及化学稳定性，在体内能长期稳定地行使骨组织的功能；④有适当的孔隙度，便于组织长人。人体骨组织的矿物成分主要为钙、磷等元素所形成的羟基磷灰石。因此，要使制品获得良好的生物活性，钙和磷应成为制品中的主要成分以保证在热处理后能够析出磷灰石结晶相。同时，为扩大玻璃的生成范围，降低熔化温度可引人 SiO_2、B_2O_3、Al_2O_3、MgO、Na_2O 等氧化物，少量 CaF_2 及 ZrO_2 的引入可以改善制品性能。

2.2.1　$MgSiO_3$-$CaSiO_3$-$Ca_{10}(PO_4)_6O_2$ 三元系统（BGC 人工骨微晶玻璃）

表 3.9-9 为该生物活性玻璃陶瓷组成。该玻璃晶化过程中，热处理温度及结晶相是重要参数，895℃磷灰石相（AP）析出，935℃是硅灰石相的析出温度，1 000℃富硅灰石相（PW）向伪硅灰石（PSW）转变，到 1 150℃，磷灰石相开始消失，与 B_2O_3、Al_2O_3 或 Na_2O 有关的结晶相在微晶化处理过程中没有发现。当［SiO_4］四面体堆积方式改变时，硅灰石以不同的结晶相出现。低温型中常见有单斜的 2M 型副硅灰石及 TC 型的三斜硅灰石，二者均为链状结构，衍射数据基本相同。随着化学成分的改变，结晶相的析出温度及析出量均发生改变。如果玻璃中引入 MgO，PW 及 AP 相的析出温度均增高，但 PW 相的变化更为明显。AW 和 PW 的差异可能与 Mg^{2+} 进入两种晶体点阵的量有关，玻璃陶瓷的低共熔点位于富硅灰石相侧。活性玻璃陶瓷的许多性质是由表面状态决定的，表面结构的研究表明：玻璃陶瓷中 Ca、P 元素的化学位移较纯 HAP 的高。这是由于玻璃陶瓷中存在［SiO_4］和［PO_4］两种网络结构，HAP 中则仅存在［PO_4］；而 Si、Cl 元素的化学位移较镁硅灰石为大，除由于网络结构的差异外，还由于 Mg 元素的电负性大于 Ca 元素的电负性。显微结构对材料性能有决定性影响。观察结果表明，玻璃陶瓷中两种结晶相交替排列，晶粒呈针形，晶粒平均尺寸约 0.5 μm 左右，玻璃相沿晶界分布。材料植入动物体内后，在植入体表面产生一定厚度的致密层。随着植入体在模拟体液中侵蚀时间的延长，P 含量逐渐增加，Mg 和 Si 随着侵蚀时间的延长而有所减少，约 6 周后趋于稳定，植入 186 天，种植体已完全被板状骨所包绕，界面已形成骨性结合，血管已长入种植体间隙。这种玻璃陶瓷人工骨材料与骨组织为骨性结合，对人工骨的早期稳定有利。

表 3.9-9　生物活性玻璃的组成

成分	MgO	CaO	SiO_2	P_2O_5	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	其他
含量（质量分数）/%	0～7.2	33.4～60.1	21.6～41.5	10.9～19.7	1.0～3.3	0～2.5	1.5～3.0	0.5～1.5

2.2.2　Na_2O-K_2O-MgO-CaO-P_2O_5-SiO_2 系玻璃陶瓷（ceravital 微晶玻璃）

由于生物玻璃的碱含量很高，在体内溶解出碱金属，有可能扰乱人体生理环境。因此 Bronmer 等开发了能与骨组织形成强化学结合的 Na_2O-K_2O-MgO-CaO-P_2O_5-SiO_2 系玻璃陶瓷，其代表性组成为（质量分数）：Na_2O 4.8 %、K_2O 0.4%、MgO 2.9%、CaO 34%、P_2O_5 11.7%、SiO_2 46.2%。将原料混合熔化制成玻璃后再经热处理让玻璃中析出磷灰石晶体而形成的微晶玻璃。其特点是：与生物玻璃相比，碱金属的含量大大降低，使碱金属离子的溶出量大大减少，具有更高的机械强度。抗折强度为 147.1 MPa，抗压强度为 490.3 MPa。

这种微晶玻璃以如下形式与骨组织结合：首先由微晶玻璃溶解出磷灰石，然后通过吞噬细胞对表面玻璃相的吞噬作用，形成一层覆盖微晶玻璃表面的基质层，形成磷灰石层晶体和骨胶原纤维层，由此实现微晶玻璃与骨组织的化学结合。由于该微晶玻璃本身强度不高，因此只用于听小骨等不受力部位。

2.2.3　A-W 玻璃陶瓷

1982 年，日本京都大学小久保正在 MgO-CaO-P_2O_5-SiO_2 四元体系中部分析出结晶的磷灰石（A）和硅灰石（W），研制出高强度生物玻璃陶瓷，命名为 A-W 生物活性玻璃陶瓷。这类玻璃陶瓷在体内环境中能长时间地保持较高的力学强度，即使是在载荷条件下也是如此。因此，该材料主要用作承力的脊柱修复体。其代表性的玻璃成分为（质量分数）：MgO 4.6%、CaO 44.9%、P_2O_5 16.3%、SiO_2 34.2% 和 CaF_2 0.5%，这种微晶玻璃的制备方法是：将熔制玻璃粉碎，经加压成形后烧结，使玻璃微晶化而制得。由于 β-硅灰石以针状形式析出，起到了增强的作用，所以这种微晶玻璃具有很高的机械强度，其强度高于自然骨的强度，是目前发现的唯一种植入体内后其断裂不发生在界面或材料内部而发生在骨内部的生物医用无机材料。这种微晶玻璃中析出的针状硅灰石晶体由于是无规则排列，所以机械加工性能也很好。目前它已用于人工脊椎、人工脊椎间板、长管骨、长骨固定物和骨修补材料。

A-W 玻璃陶瓷植入兔子的胫骨中，60 天后可以观察到厚约 10 μm 的富 Ca、P 出现在玻璃陶瓷和骨组织之间，X 射线衍射证明是磷灰石层，这是 A-W 玻璃陶瓷具有生物活性的基本条件．在离子浓度接近人体血浆（Na^+ 142.0 mmol/L、K^+ 5.0 mmol/L、Mg^{2+} 1.5 mmol/L、Ca^{2+} 2.5 mmol/L、Cl^- 147.8 mmol/L、HCO^- 4.2 mmol/L、HPO^{2-} 1.0 mmol/L、SO_4^{2-} 0.5 mmol/L）的模拟体液中，生物活性玻璃陶瓷的表面也会形成磷灰石层，它由具有结构缺陷和微晶化的碳酸羟基磷灰石组成，这些成分和结构特性与自然骨中的磷灰石类似。因此，成骨细胞可能会优于成纤维细胞在磷灰石层表面上增殖。活性玻璃陶瓷在不受纤维组织干扰的条件下，直接与周围骨组织接触，在表层磷灰石与自然骨的磷灰石之间形成紧密的化学键合。当 A-W 玻璃陶瓷浸泡在模拟体液或植入兔的皮下，1 个月后，它们通过磷灰石层紧密地与骨键合在一起，这表明即使没有有机物参与，体内的磷灰石间也会形成紧密的化学结合。模拟体液中首先是钙和硅离子浓度稍有增加，然后钙和磷离子的浓度明显减小，这说明玻璃陶瓷表面上磷灰石的核化是由玻璃陶瓷中溶出的钙和硅离子诱导的，而磷灰石的生长则是通过钙和磷酸根离子获得（图 3.9-18）。溶出的钙离子增加了周围体液的过饱和程度，而溶出的硅离子在玻璃陶瓷表面上为磷灰石的核化提供了极好的场所。磷灰石核化所需要的磷酸根离子只能从周围体液中得到。玻璃陶瓷 A-W（AL）在 MgO-CaO-SiO_2-Al_2O_3 系玻璃基质中包含结晶化磷灰石和硅灰石，在模拟体液中表面上不能形成磷灰石层，但在加入一定量钙离子和硅离子的模拟体液中

则可以形成磷灰石层。这证明从A-W玻璃陶瓷溶出的钙离子和硅离子诱导了磷灰石的核化。

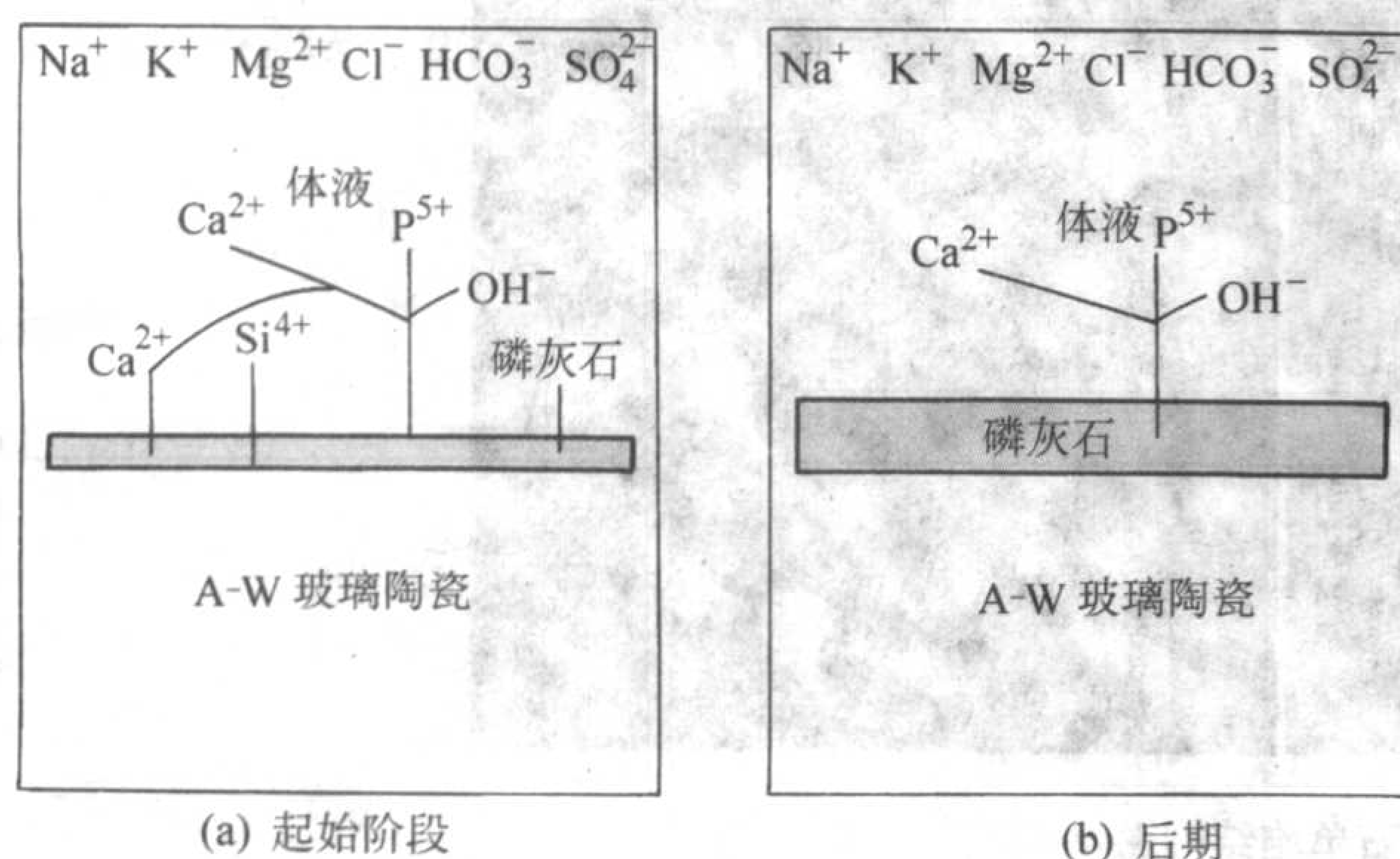


图 3.9-18 体内A-W玻璃陶瓷表面形成磷灰石的机理

还有一种生物活性玻璃陶瓷"I-Implant"与A-W的析出晶相一样，所不同的是这种玻璃陶瓷是将块状玻璃微晶化而制得。玻璃的主要成分为（质量分数）：Na_2O 4.6%、K_2O 0.2%、MgO 2.8%、CaO 31.8%、SiO_2 44.3%、P_2O_5 11.2%、CaF_2 5.0%。由于是将块状玻璃微晶化，β-硅灰石晶体只从表面析出，所以材料内部有可能发生龟裂，不适用于受力较大的部位，作为颚骨、头盖骨等的补缀材料得到应用。

2.2.4 Bioverit 玻璃陶瓷

由德国W.Vogel等在1983年开发的可进行机械加工的含氟磷灰石生物活性玻璃陶瓷。玻璃陶瓷的组成以云母玻璃为基础，添加适当比例的CaO及P_2O_5，其典型玻璃组成范围为（质量分数）：Na_2O 3%～8%或K_2O、MgO 2%～21%、CaO 10%～34%、Al_2O_3 8%～15%、SiO_2 19%～54%、P_2O_5 2%～10%、F^- 13%～25%。添加的Ca、P量对材料性能有明显影响，如强度提高，可加工性能变差。制备时，将原料在1 480～1 500℃下熔化，再在950～1 000℃下控制结晶化，室温下玻璃相中除析出磷灰石晶体之外，还析出了无规则排列的氟金云母晶体，可以通过机械加工成各种复杂的形状，强度不降低。其中，云母晶体呈板条状或柱状，相互交错地分布在玻璃基质中，将基体分割成无数封闭或半封闭的多面体。由于云母晶体有完全的解理面，加工时引入的微裂纹将沿解理面传播，并被多面体阻滞，将裂纹限制在有限的范围内，吸收了破坏能量，因此不会像普通玻璃陶瓷那样，裂纹一旦产生便迅速扩展，从而导致破裂。磷灰石结晶呈颗粒状，均匀分布在云母结晶之间，赋予材料良好的生物活性。

可机械加工生物活性玻璃陶瓷的生物相容性好。将其植入狗的股骨中，两周后植入体周围骨质明显增生；8周左右，界面生成新骨，含有大量骨细胞及血管腔，哈佛氏组织开始生成，未见纤维组织层，没有明显的组织界线。这表明植入物-骨界面是骨键合界面。用X射线光电子能谱（XPS）测定元素在界面区的分布，发现界面反应层厚度约为5 μm，材料表面的K几乎全部被溶出，而Ca、P含量高于玻璃陶瓷本体。这说明生成了磷灰石结晶表面层，促进了骨与植入体间的化学结合。

Bioverit生物活性玻璃陶瓷目前已用于制作复杂形状的人工骨、人工牙根和牙冠修复。其优点是便于医生在手术现场做必要的整形。但其强度稍低于A-W玻璃，脆性较大。

2.2.5 生物活性玻璃陶瓷的其他应用

小久保正等研制的（$FeO·Fe_2O_3$）-CaO-B_2O_3-SiO_2-P_2O_5系新型结晶化玻璃，其中含有大量Fe^{2+}和Fe^{3+}，这种玻璃热处理后，可得到以CaO-SiO_2-B_2O_3-P_2O_5系玻璃相和以β-硅灰石为基质，其中分散着强磁性Fe_3O_4粒子的微晶化玻璃。在体内，这些粒子表面能形成磷灰石层，而且也和骨质结合，肿瘤周围植入该材料并加上交替磁场后，就可通过磁滞的损失达到加热肿瘤的目的。

日本研究学者将CaO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5系玻璃添加一些Al_2O_3、MgO、Na_2O、K_2O、TiO_2等氧化物，可拉成纤维，制成生物玻璃纤维毛、丝带、绳等形状。这种材料具有一定的可弯曲柔性。将其埋入骨缺损部位后，2周内纤维空隙之间被新生骨填满，可作骨填充材料。这种材料有望用来制备高强度、有弹性的复合材料可制作人工肋骨。

生物活性玻璃陶瓷目前主要用作人工种植牙根、牙冠、骨充填及骨置换材料。如耳听小骨、鼻软骨、颅骨、颌骨、脊椎骨等。颗粒状材料用于牙槽嵴重建、骨囊腔充填、整形美容；粉末体用于牙根管治疗。生物活性玻璃陶瓷虽然具有较高的强度，但其韧性较低，脆性较大，目前还不能直接用于承力较大的人工骨。为改善强度，克服脆性，可将玻璃陶瓷粉末涂敷于钛合金表面，制成复合材料。另外，含磷灰石和硅灰石结晶的玻璃陶瓷克服了单一磷灰石玻璃陶瓷在力学上的弱点。磷灰石和纤维状硅灰石玻璃陶瓷与骨头具有良好的组织亲和性，这种材料作为改善与骨组织结合的生物材料是很重要的。

2.3 羟基磷灰石生物活性陶瓷

羟基磷灰石广泛存在于动物的骨和牙中，也存在于人体的一些病态组织（如唾液结石、脑结石、尿道结石、扁桃体结石、结节结石和颈椎后韧带骨化）之中。存在于自然骨中的磷灰石称为骨磷灰石。骨磷灰石是一种晶体结构不完善的羟基磷灰石。羟基磷灰石生物活性陶瓷是由羟基磷灰石构成的一种磷酸钙基生物陶瓷。它主要用于人体硬组织（骨、牙）的修复和替换，也用于人工血管、气管等软组织及药物控释和送达载体，还是一种优良的生物化学吸附剂。

2.3.1 羟基磷灰石

(1) 结构

羟基磷灰石（HAP）晶体属于$P6_3/m$空间群，其晶胞特征可用a、b、c三个向量来表示，$a \wedge b = 120°$，$a \wedge c = 90°$，$b \wedge c = 90°$，$a = b = 0.943 \sim 0.938$ nm，$c = 0.688 \sim 0.686$ nm，Z = 2，其结构如图3.9-19所示，一个晶胞中含10个Ca^{2+}、6个PO_4^{3-}、2个OH^-。P原子被四个O原子包围形成［PO_4］四面体。

各族晶面的显露与［PO_4］四面体的结晶方位密切相关，［PO_4］四面体在c轴方向成层分布，Ca^{2+}位于上、下两层6个四面体的中间，Ca^{2+}与阴离子形成两种结构，分别称为Ca（Ⅰ）原子和Ca（Ⅱ）原子。Ca（Ⅰ）原子配位数为9，位于上下两层6个［PO_4］四面体之间，与这6个［PO_4］四面体中的九个角顶上的O^{2-}连接，其中三个O距离较远。这种连接使整个结构形成平行c轴的通道，OH^-基团填充在通道中，与上下两层6个Ca^{2+}组成［$OH-Ca_6$］八面体，配位八面体上的Ca即Ca（Ⅱ）原子，它与周围4个［PO_4］四面体中的6个O及1个OH^-基团连接，这种阳离子配位八面体与上、下两层6个络阴离子（CaP_6O_{24}）相连接，构成绕c轴呈六次对称分布的六边环。Ca（Ⅱ）原子沿c轴每隔60°重复出现，［$OH-Ca_6$］八面体的三次对称轴与晶轴c相重合，八面体顶角平分线与m｛1010｝面族相交60°，与a｛1120｝面族垂直。络阴离子（CaP_6O_{24}）同各族晶面上连接的稳定性与络阴离子顶角上O^{2-}与八面体［$OH-Ca_6$］顶角上Ca^{2+}的连接数目有关，连接数目多，则稳定性好，连接数目少，则该面族的稳定性就相对较差。Ca（Ⅰ）原子和Ca（Ⅱ）原子的摩尔比为2/3，参见图3.9-20所示。羟基磷灰石常以六方柱状的晶体出现。

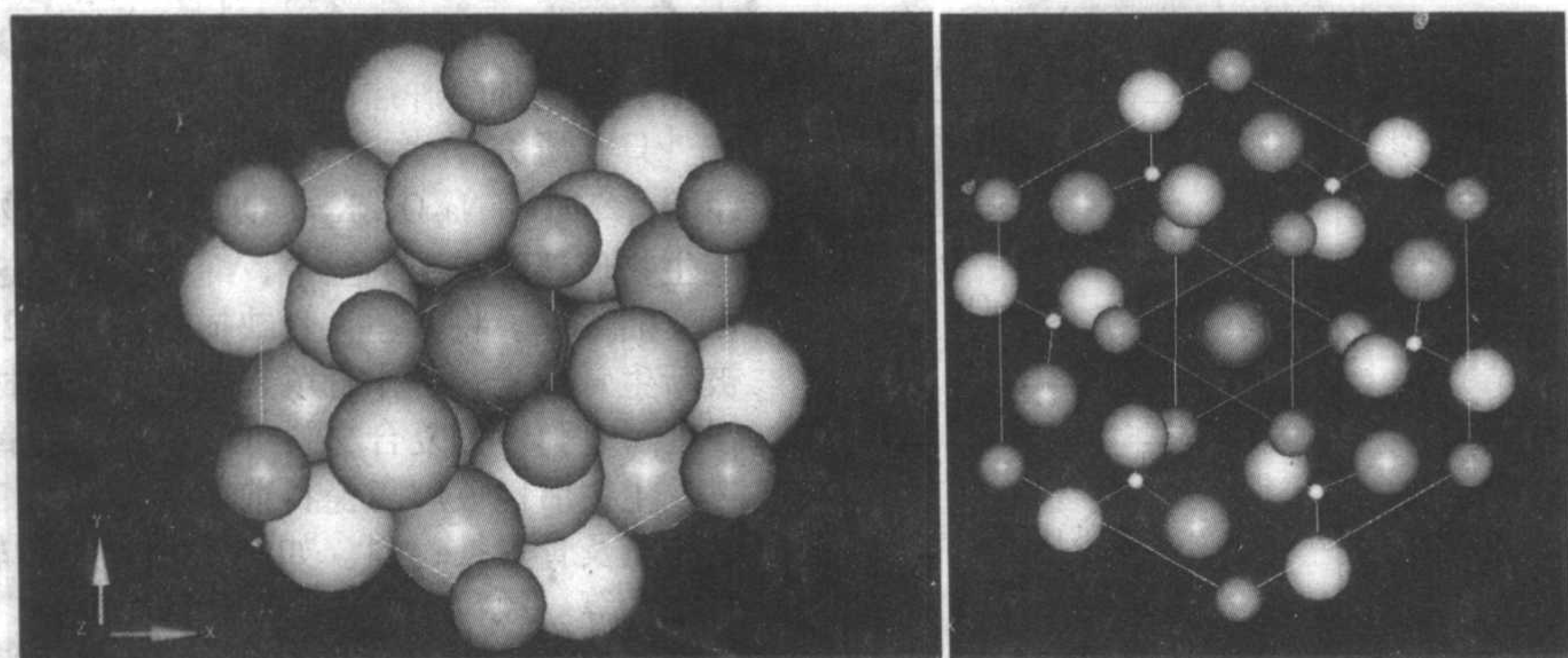


图 3.9-19 羟基磷灰石单胞结构图

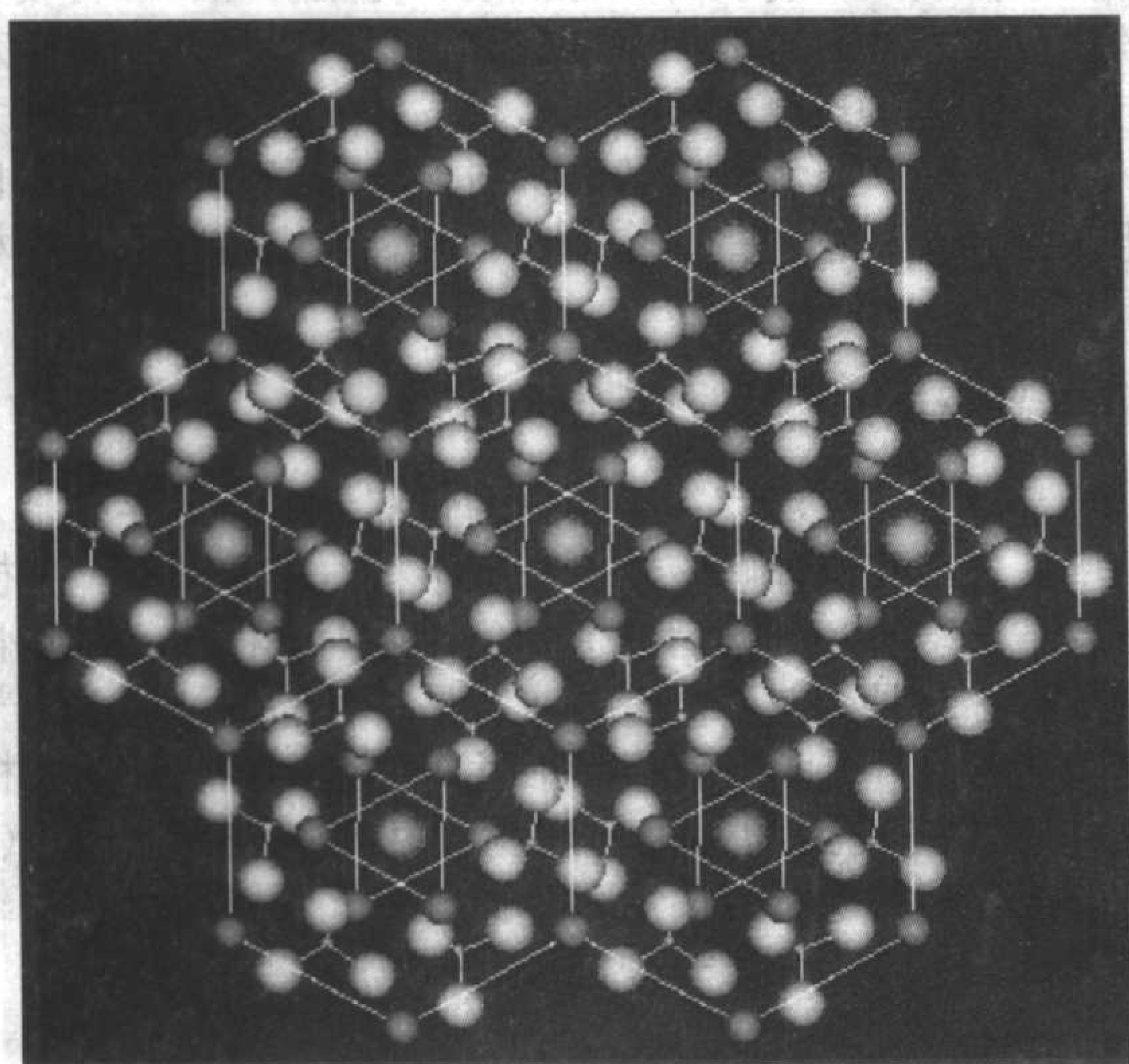


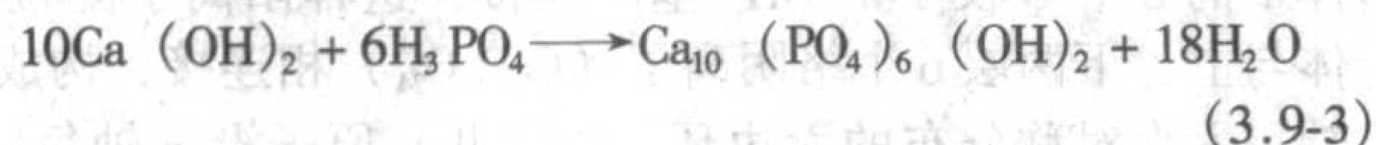
图 3.9-20 羟基磷灰石的晶体结构图

由于羟基磷灰石结构中沿六方轴存在一个“隧道”，其中的离子易被其他离子替换，因此，骨磷灰石中的磷灰石结合有少量碳酸根、氟、镁、钠及柠檬酸等离子。其中 Ca 可被 Sr、Ba、Cd、Pb、Mg、Na、K、H 等元素置换，P 可被 CO_3、V、As、S、Si、Ge、Cr、B 等元素替代，OH 能被 CO_3、O、BO_2、F、Cl、Br 等元素或基团置换。羟基磷灰石的形成过程中，一部分结构水在 800℃左右以 OH^- 的形式进入磷灰石结构中，形成羟基磷灰石。由于 OH^- 被包围在 Ca 的八面体中间，与 Ca^{2+} 形成紧密化学键合，化学键的断裂及重新组合需要很大的能量，在 1 310℃高温情况下，OH^- 仍然存在。

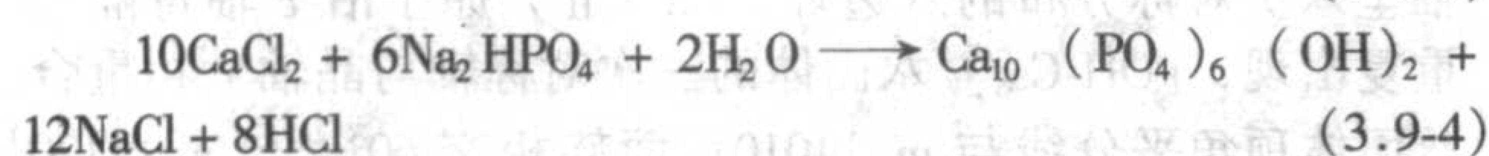
(2) 羟基磷灰石的制备和物理化学性质

1) 羟基磷灰石的制备方法

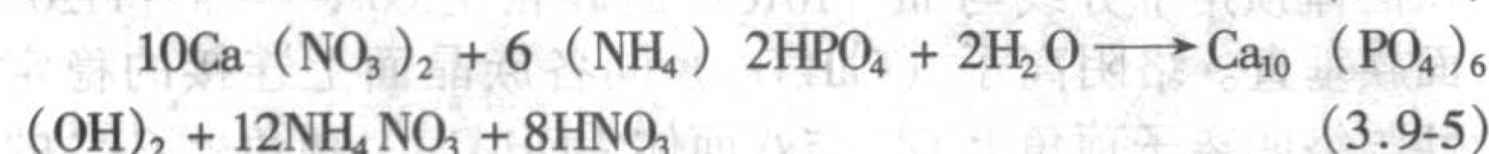
① 湿法（水溶液反应法） 这种方法容易制得羟基磷灰石粉末，其反应式如下：



$$10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18H_2O \quad (3.9\text{-}3)$$

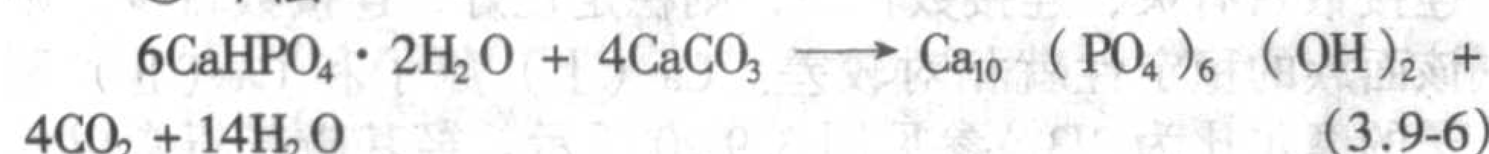


$$10CaCl_2 + 6Na_2HPO_4 + 2H_2O \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 12NaCl + 8HCl \quad (3.9\text{-}4)$$



$$10Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)2HPO_4 + 2H_2O \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 12NH_4NO_3 + 8HNO_3 \quad (3.9\text{-}5)$$

② 干法



$$6CaHPO_4 \cdot 2H_2O + 4CaCO_3 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4CO_2 + 14H_2O \quad (3.9\text{-}6)$$

这种方法合成的羟基磷灰石很纯，结晶性好，晶格常数不随温度变化。比湿法更好，湿法合成的 HAP 含有水或质子。

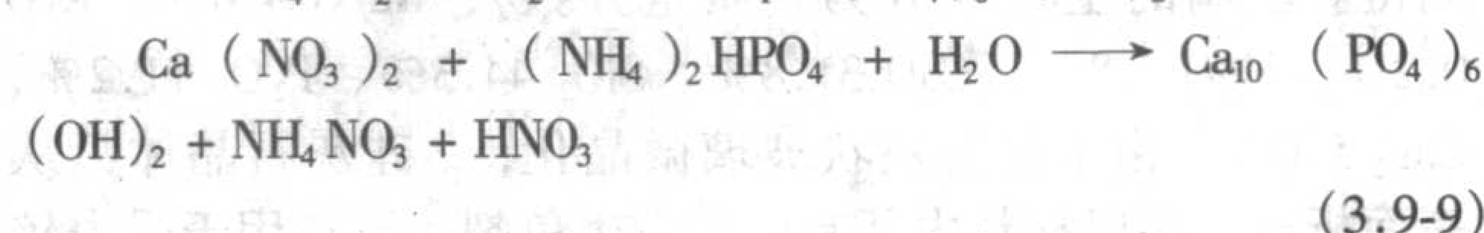
③ 水热合成法



$$CaHPO_4 + H_2O \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \quad (3.9\text{-}7)$$



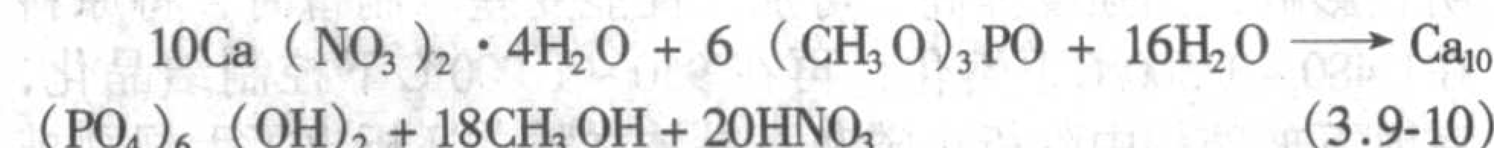
$$CaHPO_4 \cdot H_2O + H_2O \longrightarrow Ca_10(PO_4)_6(OH)_2 \quad (3.9\text{-}8)$$



$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2HPO_4 + H_2O \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + NH_4NO_3 + HNO_3 \quad (3.9\text{-}9)$$

水热合成技术适合制备完整的 HAP 单晶。Peroff 等在 1956 年成功地制备出 0.3 mm 的 HAP 单晶，当时的水热条件：温度为 300℃，压力为 8.5 MPa。Mengeot 等在 1973 年合成了 7 mm×3 mm×3 mm 的 HAP 单晶，Eysel 合成了 8 mm 的单晶。Aoki 等用自制的设备合成了 10 mm 的 HAP 单晶。

④ 醇盐法 醇盐法可制备羟基磷灰石薄片。将四水硝酸钙和三甲基磷酸溶于乙醇或甲酰胺中，当溶剂蒸发后，加热到 500 ~ 1 000 ℃即可得到结晶良好的羟基磷灰石，反应式如下：



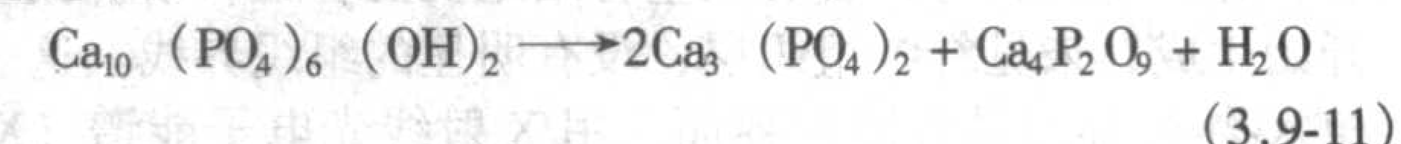
$$10Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 6(CH_3O)_3PO + 16H_2O \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18CH_3OH + 20HNO_3 \quad (3.9\text{-}10)$$

⑤ 溶解法 溶解法用于制备大的单晶，包括各种磷灰石单晶如氟磷灰石、氯磷灰石和硼磷灰石，溶剂则分别为 CaF_2、$CaCl_2$ 和 B_2O_3。但是溶解法不适合用于制备纯 HAP。

2) 羟基磷灰石的理化性能 理论上，羟基磷灰石的密度为 3.16 g/cm³，但在实际烧结过程中很难达到。HAP 陶瓷物理性能受温度影响可以根据脱羟基和微观结构变化进行解释。

① 脱羟基过程 <800 ℃：缓慢脱羟基，800 ~ 1 350℃：加快脱羟基。

1 350℃：临界点→羟基磷灰石。分解和不可逆转的脱羟基过程：



$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \longrightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_9 + H_2O \quad (3.9\text{-}11)$$

② 微观结构的变化 <900 ℃：细微的致密化。900 ~ 1 150℃：致密化的主要阶段。1 150 ~ 1 200℃：平稳阶段，细孔封闭，出现气泡。1 200 ~ 1 350℃：气泡的大小、数量增加。>1 350℃：气泡大小、数量急剧增加。1 150 ~ 1 200 ℃时：致密化水平接近 95%，气孔封闭。1 350 ℃时，HAP 分解，出现大量气泡。

烧结的羟基磷灰石陶瓷一般不溶于水，呈化学中性，在盐酸、硝酸、磷酸等强酸或中强酸中，可被逐渐溶解，在弱酸和体液中可产生微量溶解，耐乳酸腐蚀性能与生物体硬组织相近。

不同的盐如 NaCl、KCl、$MgCl_2$ 和 NaF 等对羟基磷灰石的溶解度均有影响。羟基磷灰石微溶于唾液，但唾液对 HAP

的晶格常数有影响，将 HAP 放在唾液中浸泡 30 天，a 轴方向大小从 61.0 nm 减小为 43.0～44.0 nm，但 c 轴方向则没有变化。

(3) 羟基磷灰石的生物学性质

根据 ISO、ASTM 标准生物学试验，包括遗传毒性试验（Ames 试验和微核试验）、细胞毒性试验、植入试验（长期和短期骨和肌肉植入试验）、热原试验、溶血试验、急性毒性试验、过敏试验、刺激试验和慢性毒性试验。结果表明这种材料对生物组织无毒、无刺激、不致过敏反应、不致畸、不致突变和不致溶血，适合于体内长期植入，具有良好的生物相容性。

2.3.2 羟基磷灰石活性陶瓷

尽管 1871 年就合成出羟基磷灰石，但由于技术限制，直至 1971 年才有羟基磷灰石生物陶瓷的成功报道，并迅速扩大临床应用。HAP 生物陶瓷通常利用陶瓷烧结技术制备，可制成多孔和致密的颗粒及各种形态的块状修复体。由于 HAP 在空气中于 1 200℃以下稳定，所以在 1 200℃以上烧结高强度 HAP 陶瓷必须在含水气氛中进行。此外，高温煅烧去掉有机质的动物骨骼，也是多孔 HAP 陶瓷的一种制备方法。高技术陶瓷制备技术，如溶胶-凝胶法、微波烧结和爆炸烧结等方法，正在应用于制造 HAP 生物陶瓷。

羟基磷灰石生物活性陶瓷的强度与其相组成、晶粒度和孔隙率等密切相关，且强度随孔隙率增加呈指数下降。表 3.9-10 列出 HAP 生物活性陶瓷的主要力学性能参数及与致密骨、牙本质和牙釉质的对比。羟基磷灰石的断裂韧度较低，仅为钛合金的 1/70～1/40；在生理环境中抗疲劳强度差，韦布尔系数仅为 12。因此，羟基磷灰石生物陶瓷仅限用于不承力的部位。

表 3.9-10 羟基磷灰石陶瓷的主要力学性能

性能	孔隙率/%	抗压强度/MPa	抗弯强度/MPa	抗拉强度/MPa	断裂韧度/MPa·m$^{1/2}$	弹性模量/GPa
HAP 生物活性陶瓷	<4%	400～917	80～195		0.70～1.30	75～103
HAP 生物活性陶瓷	约 20%	约 300	约 61		约 0.70	42～44
煅烧致密骨		20～140	12～26.5			8.9～13.5
致密骨		80～164		89～114		3.9～11.7
牙本质		295		51.7		18.2
牙釉质		384		10.3		82.4

2.3.3 HAP 生物活性陶瓷的生物学性能及其与骨键合

羟基磷灰石生物活性陶瓷具有良好的生物相容性，植入体内不仅安全、无毒，还能传导骨生长，即新骨可以从 HAP 植入体与原骨结合处沿着植入体表面或内部贯通性孔隙攀附生长。

羟基磷灰石生物陶瓷是典型的生物活性陶瓷，植入体内后能与组织在界面上形成化学键性结合。它与骨形成键合表现在：在光学显微镜水平下，新骨和 HAP 植入体在界面上直接接触，其间无纤维组织存在；HAP 植入体-骨界面的结合强度等于甚至超过植入体或骨自身的结合强度，如果发生断裂，则往往是发生在陶瓷或骨的内部，而不是在界面上；HAP 植入体-骨界面的高分辨透射电子显微镜显示，新生骨中盐晶体系由植入体中晶粒外延生长形成。

羟基磷灰石生物陶瓷和骨键接的机制不像生物玻璃那样需要通过在其表面形成富硅层，进而形成中间键接带以实现键合。致密羟基磷灰石陶瓷植入骨内后，由成骨细胞在其表面直接分化形成骨基质，产生一个宽为 3～5 μm 的无定形电子密度带，胶原纤维束长入此区域和细胞之间，骨盐结晶在这个无定形带中发生。随着矿化成熟，无定形带缩小至 0.05～0.2 μm，羟基磷灰石植入体和骨的键合就是通过这个很窄的键接带实现的。由于羟基磷灰石陶瓷和骨之间的弹性模量差异很大，所以这个超薄成键带的弹性模量梯度非常高，它对于临床应用的作用还没有被认识。

羟基磷灰石陶瓷植入肌肉或韧带等软组织后，被一薄层结缔组织紧密包绕，无炎性细胞和微毛细管存在。作穿皮种植时，能在颈部和上皮组织密合，无炎症或感染发生。因此，羟基磷灰石生物活性陶瓷也适用于穿皮器件及软组织修复。

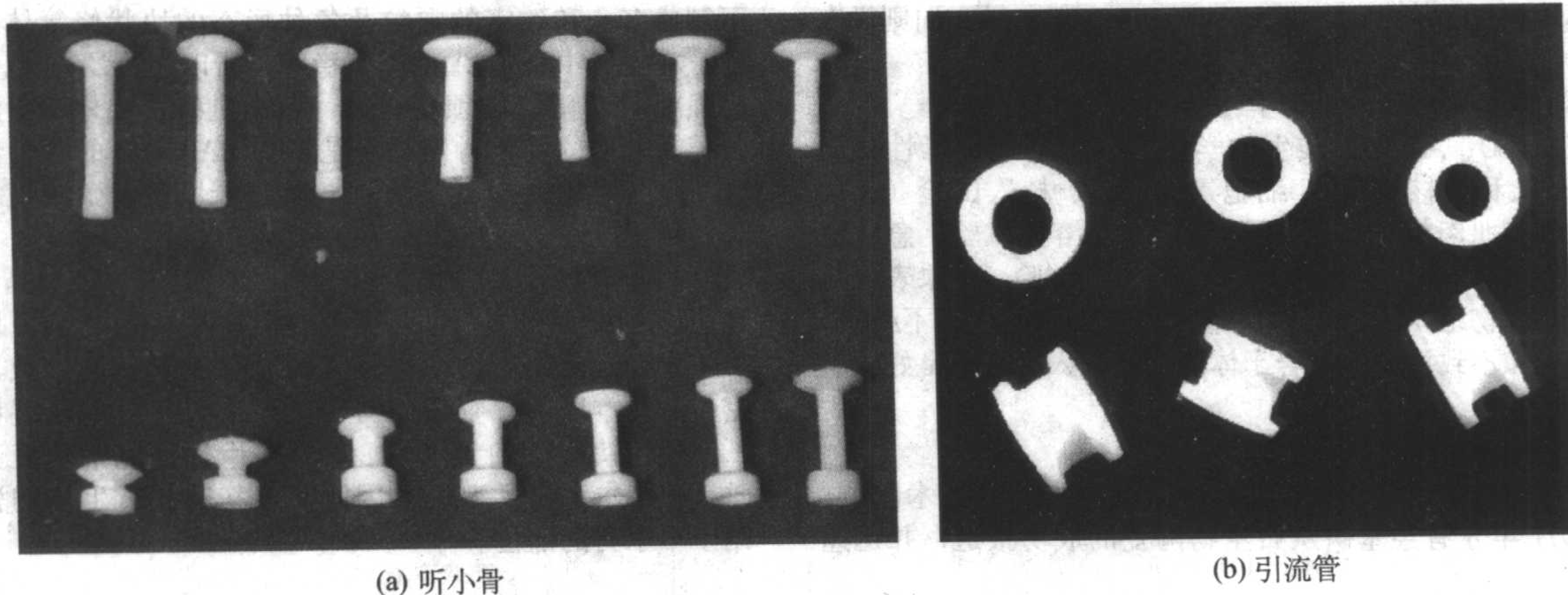
2.3.4 羟基磷灰石生物活性陶瓷的临床应用

由于羟基磷灰石陶瓷具有良好的化学稳定性和生物相容性，能与骨形成紧密的结合，是一种很有应用前景的人工骨和人工口腔材料。由于羟基磷灰石烧结体的强度和弹性模量都比较高，但断裂韧度小，而且随着烧结条件的不同，力学性能波动很大，并且会在烧结后的加工过程中引起很大的降低。因此，该材料用于一些不受力的部位，主要利用其生物活性，如：

将致密烧结的 HAP 陶瓷制成颗粒用于齿槽骨的填充或是制作成多孔状的材料用于颚骨、鼻软骨的支撑，以便恢复其功能，取得了良好的临床效果。武汉理工大学采用 HAP 陶瓷制备的仿生结构人工听小骨能恢复人的听觉功能，其表面为微孔结构，孔径约为 5～30 μm，构造、质量、弹性模量以及与人体组织的结合强度与人骨接近，质量轻，机械阻抗小，通过添加一定量的添加剂，改善 HAP 陶瓷的机械强度，达到了模拟人类听觉效果的目的，可使患者听力平均提高 20～30 dB，适用于慢性化脓性中耳炎患者作听小骨置换和鼓膜修复手术（图 3.9-21a）。制备的 HAP 陶瓷通气引流管具有良好的通气、引流效果和导音功能（图 3.9-21b）。

人工齿根植入颚骨后几个月，托牙就附着在牙根上，由于牙根承受的主要是压应力，这对陶瓷材料而言是比较有利的。在使用人工齿根时，为了防止齿根与牙龈之间进入杂菌，牙龈挨着牙根紧密生长是非常重要的，而 HAP 烧结体在这方面与天然齿根有相同的效果，长期的临床结果证明 HAP 烧结体与骨组织和牙龈组织具有很好的生物相容性，结合紧密。但烧结 HAP 的断裂韧度很低，因此无法用于门牙的齿根或承受较大力量的部位。

HAP 用于牙膏添加剂，能吸附葡萄聚糖，有利于防止牙龈炎，同时 HAP 还能吸附蛋白质、氨基酸和体液，经过十几年的临床研究，HAP 牙膏能有效地防治牙龈炎和牙槽炎。HAP 陶瓷制成经皮端子植于皮肤内，用于药物（胰岛素）输送、体内废物排除、人工器官电源输入（晚期癌症患者减痛）、生物传感器检测生物信号（血压、血液动力学、血糖水平、激素量、离子浓度、pH 值及深部体温）。



(a) 听小骨　　(b) 引流管

图 3.9-21　羟基磷灰石生物活性陶瓷制品

2.4 磷酸钙骨水泥

自从 Hideki Monma 发现 α-$Ca_3(PO_4)_2$(α-TCP)具有水化特性以来，各国学者对磷酸钙骨水泥（Calcium Phosphate Cement, CPC）进行了广泛的探索研究。20 世纪 80 年代中期，Brown 等发明了自固化磷酸钙骨水泥是由几种磷酸钙盐组成的混合物。能在人体的环境温度下自行固化，其成分最终转化为羟基磷灰石。CPC 具有良好的生物相容性、骨传导性、可降解性和低放热性，植入后可以迅速形成骨性结合，能任意塑形及诱导骨组织再生。这些特性使 CPC 具有潜在的能力用于粉碎性骨折及掌骨、指骨等不稳定骨折的治疗和骨缺损的充填，即用骨水泥将骨头黏结起来，并在体内引导新骨生长，从而修复骨折和骨缺损。目前，美国、日本、西欧投入大量的人力，物力对这种新型的生物材料进行研究，有关文献报道大量涌现，CPC 已成为全球材料界与医学界瞩目的热点之一。

2.4.1 磷酸钙骨水泥的种类

目前的研究可分为以下几类。

1）单一磷酸钙盐组成的 CPC　由于单一磷酸钙盐水化反应时会产生 H_3PO_4 或 $Ca(OH)_2$ 副产物，在缺少其他酸或碱时，会使体系 pH 值升高或降低，导致 $Ca_5(PO_4)_3(OH)$(HAP)的过饱和程度降低，从而使水化硬化反应中途停止。因此，对单一磷酸钙盐作为 CPC 的研究较少。目前只有 α-TCP 被作为 CPC。这种 CPC 的硬化产物为非定型 HAP，即 $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5OH$（CDHA），硬化反应速度很慢，转化率较低。

2）TTCP 和其他磷酸钙盐组成的 CPC　由 $Ca_4(PO_4)_2O$（TTCP）分别与 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$（MCPM）、$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$（DCPD）、$CaHPO_4$（DCPA）等组成。由于 TTCP 是唯一钙磷比和碱性都比 HAP 高的磷酸钙盐，因此它与低钙磷比的酸性磷酸钙盐制成的 CPC 水化反应时，水化硬化反应能顺利进行，并生成一种含理想配比的 HAP。这类 CPC 能在与人体环境相似的中性条件下水化硬化，具有很好的生物相容性。这是目前研究最为广泛的一种磷酸钙骨水泥材料。

3）磷酸钙盐和钙化合物组成的 CPC　由低于 HAP 的钙磷比与一些含钙化合物［如 $CaCO_3$、$Ca(OH)_2$、$CaSO_4$ 等］组成：β-TCP + DCPD + $CaCO_3$、α-TCP + MCPM + $CaCO_3$ 等。这类 CPC 水化反应开始时先由 DCPD（或 MCPM）与 $CaCO_3$ 形成 HAP 晶体，生成的 HAP 可以将浆体中的 β-TCP（或 α-TCP）颗粒连接起来，当 DCPD（或 MCPM）反应完后，再由 TTCP 与 $CaCO_3$ 继续反应。后一个反应决定了 CPC 的强度，其硬化产物除 HAP 外，还有碳酸磷灰石。

4）硬化产物为 $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$（OCP）的 CPC　α-TCP + DCPD、MCPM + CaO、β-TCP + MCPM、α-TCP + DCPA、TTCP + DCPD、TTCP + DCPA、TTCP + MCPM、MCPM + $CaKPO_4$ 等。由于系统混合物钙磷比接近 1.33，与 OCP 的钙磷比相匹配，从热力学上来说很容易生成 OCP。虽然 OCP 在体内最终转化为 HAP，但反应过程中反应物不断地溶解，抗压强度会显著下降。

5）硬化产物为 DCPD 的 CPC　这类 CPC 有 α-TCP、β-TCP + MCPM 等。此类 CPC 硬化反应产物为 DCPD。由于体系 pH 值较低，CPC 硬化期间，极强的酸性在体内植入时会引起强烈的炎症，且植入后 DCPD 向 HAP 转变，但 DCPD 同时发生的溶解将使其不高的机械强度进一步降低。

CPC 的强度比磷酸钙生物陶瓷低得多，比一些牙用水门汀也低很多，但它在人体环境和温度下自行固化的性能与优良的生物相容性的有机结合，使之成为一种独特的生物材料。CPC 能完全适应缺陷组织的表面，在新骨形成过程中具有相应的被人体吸收的速度是 CPC 显著的优点。CPC 具有用于治疗粉碎性骨折等不稳定骨缺损的能力。目前对 CPC 的研究仍存在一定的盲目性，主要的研究还在工艺方面，对凝结时间和抗压强度的控制仍缺乏理论根据，对水化机理的研究相当薄弱，几乎空白。对任何一个系列控制凝固和硬化进程的动力学过程还不知道。另外，目前还存在以下问题。

① CPC 的力学性能不够理想，抗压强度最高仅 30 ~ 70 MPa，抗弯强度 < 10 MPa。其早期强度较低，强度发展较慢，在闭合伤口前材料不足以达到所需的黏合强度，延长了创口暴露时间，增加了感染的概率。

② 孔隙率较高，即使施加 173 MPa 的压力，固化体的孔隙率最大程度也只能降至 26% ~ 28%。

③ 凝结时间偏长，固化时过多的渗液会溶解调和物。目前的 CPC 体外凝结时间为 15 min 左右，凝固条件是 37℃ 和 90% ~ 100% 的相对湿度。而在体内，因血浆中某些离子（如 Mg^{2+}）、很多有机物均有阻止或延迟 HAP 形成的作用，故体内凝结时间大大延长，不但延长了手术时间，而且易使 CPC 调和物被溶解。

④ CPC 水化后，HAP 的转化率偏低。

⑤ CPC 只有传导成骨功能，缺乏诱导成骨的作用。

⑥ CPC 固化体在体内与骨界面的作用关系及其在体内的变化情况的研究尚属空白。

⑦ CPC 操作性能还有不尽如人意的地方。如患处必须止血，否则血浆混入 CPC 浆体中易使 CPC 凝固体在患处易

开裂、散开。

另外，在骨缺损和骨折治疗中，有一些手术要求通过注射器和针头经皮穿刺注射的方式来完成对骨缺损的修复和骨折固定。如骨质疏松症和骨质疏松性骨折的预防和治疗已成为医学上急需解决的难题。骨质疏松的病人用螺钉作为内固定时，由于骨床稀疏，骨对螺钉的把持力不够，很容易出现螺钉滑丝、松动、脱出，导致固定失败。如能够将骨水泥注入椎体内，将达到增强椎体强度和稳定性，防止塌陷，缓解腰背疼痛，甚至部分恢复椎体高度的目的。在内固定螺钉周围注入骨水泥可加固螺钉。对于一些骨水泥用量少而且需要定位的“小”外科手术（如牙根管充填），采用导管插入术来完成，可注射 CPC 将更方便。因此近年来，可注射 CPC 正逐渐引起人们的兴趣，成为 CPC 研究的重点，并可能在植入学、骨创伤学及放射介入学等领域中具有广泛的应用前景。

2.4.2　磷酸钙骨水泥性能的改性

CPC 一般由固相和液相以一定的比例调和成糊状后植入体内，在体内环境下自行结晶固化。其固相成分是由两种或两种以上的粉末状磷酸盐混合物组成，而液相则可能是水、等渗盐水、血清、稀酸或磷酸钠等。影响 CPC 理化特性（如凝固时间、流动性、塑性、机械强度、孔隙率等）的诸多因素有：①所选磷酸钙盐的影响，如选择 DCPA 在机械强度上要优于 DCPD；②CPC 粉末颗粒的大小和匹配关系，颗粒越小，CPC 转化为 HAP 越完全，固化后的强度也越高；③加入氟化钠或氟化钙后能促进固化反应的进行；④加入 HAP 晶种的影响（颗粒大小、结晶度、比表面积等）；⑤采用不同固化液（水、稀酸、血清或血浆等）及其 pH 值的影响；⑥固化液中背景离子以及添加物的影响；⑦液固比率等。

为了提高磷酸钙骨水泥的性能，戴红莲对 CPC 性能进行了改进。采用含羧酸根的液相做促凝剂以促进 CPC 颗粒的溶解，并缩短颗粒间距离、凝固时间，提高抗压强度。但促凝剂溶液的浓度必须适量，大于 0.2 mol/L 时，不仅起不到促凝作用，由于大量配合物的形成，还会阻碍“水化”反应，使凝固时间延长，抗压强度降低。CPC 颗粒越细，“水化”反应速度越快，生成的“水化”产物量增多，凝结时间缩短，形成的胶结点增多，在一定范围内，强度就越高。但颗粒太细时，由于后期强度得不到很好发挥，反而产生倒缩现象。因此 CPC 颗粒选择 0～16 μm 比较适当。降低液固比可使颗粒间距缩短，形成结晶网络所需的水化产物减少，凝结时间缩短，孔隙率降低，抗压强度提高。但为了保证拌和时浆体的流动性，液固比有一定的极限。低结晶度 HAP 可以作为晶胚而加速“水化”反应，使凝结时间缩短，但由于晶胚增加，“水化”产物析出太快太细，晶体间胶结点不牢固而使抗压强度有所下降。高结晶度 HAP 的增加使“水化”反应有所延缓，但它作为“骨料”存在可提高硬化体抗压强度。由此可见，改善促凝剂、适当提高 CPC 颗粒度、降低液固比、加入 HAP 等添加剂可提高 CPC 的性能。这种 CPC 作为根管填充剂对患牙髓病和根尖周病的病例进行了根管充填。临床上均未发生不良反应。牙齿不变色，根管内充填物未发生体积变化，超充的部分牙齿也均无术后疼痛、局部牙龈充血、水肿等根充反应现象出现（图 3.9-22）。CPC 的使用改变了根管治疗的传统概念，解决了根管充填材料的生物相容性难题，并可以起到引导形成新的牙骨质桥和诱导根尖周骨组织再生作用。

当然，并不是所有的 CPC 都具有注射性能。Khairoun 研究了影响 CPC 注射性能的因素，认为粉体的颗粒匹配是控制注射性能的最主要因素，固化液的成分和浓度、黏结时间和粉液比也会对注射性能有影响。另外，高能折断面将决定颗粒的表面扩散活性，从而降低 CPC 硬化的反应速率。为了提高 CPC 的注射性能，同时又保持其应有的特性，可在液相或固相中添加某些亲水的聚合物（如纤维素衍生物、藻酸盐等）。

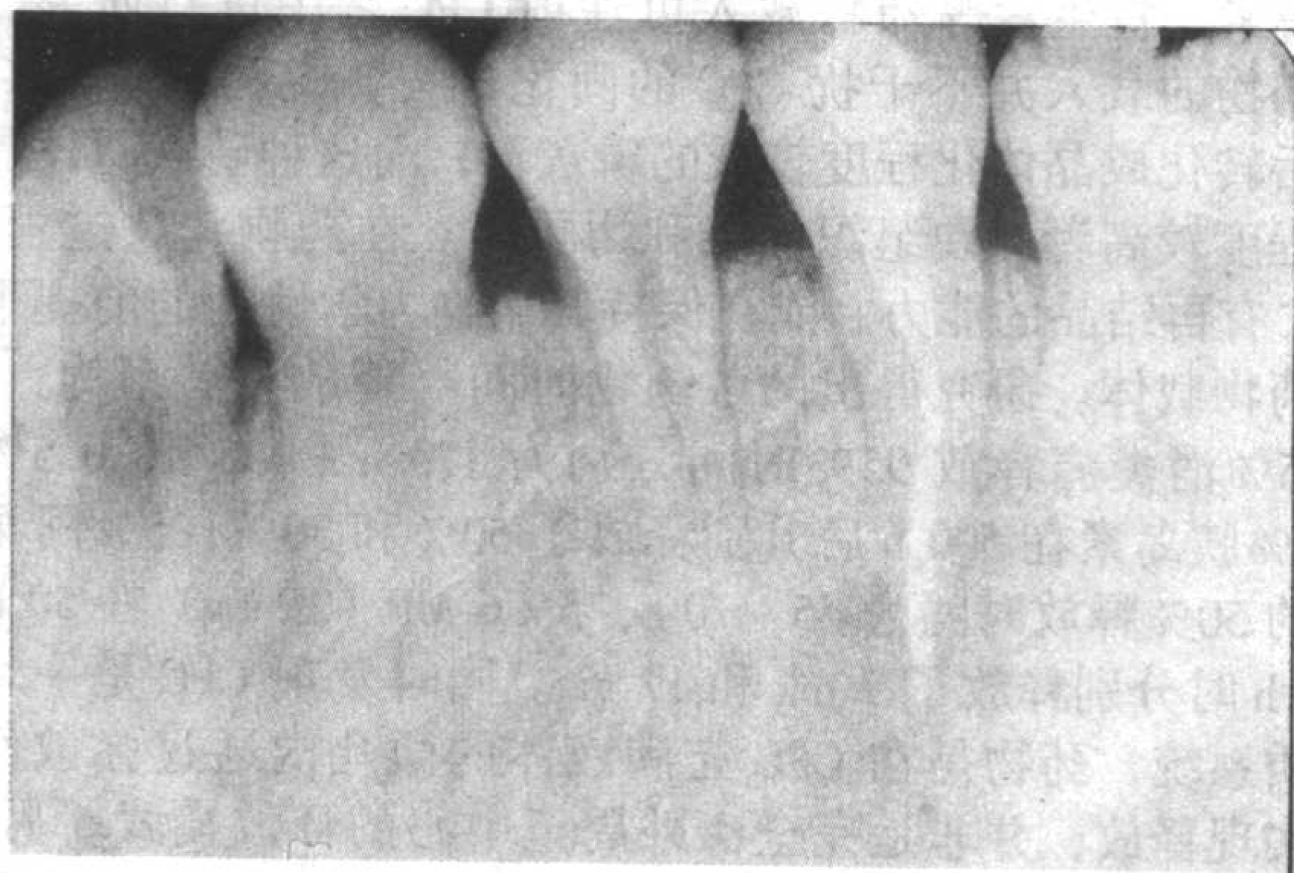


图 3.9-22　CPC 根管充填 16 个月后效果良好

Leroux 研究发现低于 4% 的乳酸添加剂因其黏性可提高注射性，减少注射压力。pH 值的降低促进透钙磷石的形成，限制了溶解速率，从而缩短了硬化时间，提高了材料的韧性且不出现崩解现象，这与形成了钙的络合物有关。由于壳聚糖吸附在透钙磷石晶体的表面阻碍了晶体的生长，含低于 0.5% 壳聚糖的 CPC 具有良好的流动性和注射性，并可提高硬化时间。而高于 0.5% 的壳聚糖由于引起颗粒的团聚而缩短硬化时间和降低注射性。壳聚糖使颗粒间具有好的黏结性而提高了浆体的黏度。值得注意的是壳聚糖会阻止羟基磷灰石的形成而使最终的水化产物是磷酸八钙。该种 CPC 会导致轻度崩解的出现。甘油可大幅度地提高 CPC 的注射性和硬化时间，但是会降低其机械强度。甘油酸钠也可提高注射性能，且使 CPC 浆体具有好的均化作用。硅烷因其润滑性可提高 CPC 的流变性，但会使其演变速率减慢。10% 以上的硅烷由于增加水泥的孔隙度而降低抗压强度，孔隙率从 47% 增加到 55%。聚乙二醇可影响 CPC 的流变性，但不改变其演变速率，5% 以下时对 CPC 的力学性能没有影响，孔隙率保持 52%；达到 5% 时，强度迅速下降。含 3% 硅烷和聚乙二醇的 CPC 的综合性能较好，注射体内后，不会形成纤维包裹和炎性反应，并在植入后第一个月形成新骨和骨性连接。因此，为了提供 CPC 的可注射性并保持其相应的性能，可以同时加入几种添加剂，但必须根据它们影响作用的不同进行量的筛选。同时还要考虑它们的稳定性、消毒性和生物相容性等。Kopylov 等分别以可注射 CPC 或使用外固定的方法治疗了 40 例桡骨远端骨折，术后 7 周 CPC 组患者握力、伸腕和前臂旋转力量高于外固定组。将可注射 CPC 和外固定两种方法同时用于桡骨远端骨折，获得了比单纯使用一种方法更好的生物力学效果。

另外，锶可置换 HAP 中的钙而成为 Sr-HAP，具有防龋及增强骨骼强度、防止骨质疏松的作用。研究表明：Sr-HAP 比 HAP 具有更高的溶解性和生物降解性。Sr-CPC 注入骨组织后较早地发生了表面生物降解作用，Sr 元素的释出将使界面附近的骨组织改建更活跃。Sr 提高了 CPC 的降解性能，加速了骨的改建。有关 CPC 掺锶后力学性能的改变目前尚未见详细文献报道，但将 CPC 掺锶改性将是今后 CPC 改性的研究内容之一。

2.4.3　可注射 CPC 作为缓释载体的研究

除了外伤，炎症、肿瘤、骨折以及骨关节病及其经手术后均是导致骨缺损的常见原因。如何使局部组织内的药物浓度保持在一定有效水平，是决定对这些非外伤性骨缺损治疗效果的一个很关键因素。寻找一种既能填充缺损又能在局部

释放药物的生物材料，已成为许多学者努力的目标和临床医生的期望。CPC的出现使这一愿望有可能成为现实。

Otsuks等为了探讨对骨感染、骨肿瘤、风湿性关节病、骨质疏松等的治疗，先后将消炎痛、阿斯匹林、胰岛素、万古霉素、抗生素等药物载入可注射CPC之中进行研究。发现药物的载入并不干扰CPC的固化过程，说明载药CPC硬化后转化成晶体化程度较低的磷灰石，而这种磷灰石比晶体化程度较高者对硬组织的亲和力更高。在药物释放过程中，CPC有再结晶的能力，能在保持其生物力学性能的前提下充当药物载体。研究得出的各药物时间－释放量关系为：2%和5%消炎痛释放95%时间分别为170 h和35 h；0.5%和0.2%胰岛素在500 h后分别释放了50%和30%；5%阿司匹林的50%释放时间为45~70 h；5%6-MP（25 mg）在50 h和570 h时分别释放了7 mg和17 mg。同时发现CPC是一均匀基质系统，药物是在CPC充满液体的微孔内通过弥散作用来实现释放，并非是完全由外周至中心的释放模式。另外，诸多因素会对药物的释放速度产生明显影响：①CPC内部微孔的结构（大小、孔隙率、微孔间的联系、通道曲折程度）；②所用载体几何结构不变的条件下，弥散系数与药物的摩尔质量呈负相关；③与所载药物的浓度或总量有关，而与CPC的厚度无明显关系。通过对这些因素的调节就可控制药物释放速度和时间，从而使之适用于不同病症的治疗。Sasaki等将含有抗生素的CPC注入兔股骨中，用以治疗慢性骨髓炎，术后骨髓炎得到有效控制，并有新骨形成。在研究中还发现药物的释放受骨组织中蛋白的影响，在模拟体液中的释放行为与PBS缓冲液中不同。虽然此方面尚未见临床实际应用的报告，但由于CPC可同时作为药物载体和修复骨缺损，加之其他的诸多优势，相信随着研究的不断深入，可注射CPC必将成为具有广阔应用前景的应用于骨骼系统的理想药物载体。

胶原具有特定的引导骨组织修复再生的生物学特性，可促进成骨细胞的黏附增值和分化，提高成骨细胞内碱性磷酸酶（ALP）的活性和细胞外基质的蛋白表达，加速骨组织的再生和传导。Miyamoto将1%的胶原掺入可注射CPC后发现，固化体晶体颗粒间连接更紧密，且提高了其柔顺性和黏度，改善了其临床操作性能，注入缺损时使材料与组织间不留缝隙。但降低了力学性能，并延长固化时间（如加入1%的胶原使其固化时间延长达100 min以上）。因此作为可注射骨水泥虽然可行，但根据应用需要，还需对其力学性能及固化时间进行改善。

“载体＋骨诱导因子（BMP）＋生长因子（GF）”模式已被公认是目前最佳的人工骨替代物材料。这些生物因子包括BMP、rhTGF-β、bFGF及TNF等，它们具有提高造骨细胞活性、促进骨及成软骨作用等。加入这类因子后，利用可注射CPC生物降解特性达到在植入物局部持续、高浓度的活性因子释放，从而增强自体骨与植入物之间的联系，加速骨愈合，提高植入的成功率。体外研究表明，按20 ng: 60 mg的比例将rhTGF-β和CPC混合并固化后，CPC即可缓慢释放出rhTGF-β，24 h的释放总量达20%。将掺入rhTGF的CPC注入到兔的胫骨中，10天后通过检测表明掺入10 ng rhTGF的CPC附近成骨前细胞中ALP的活性提高了3倍。含20 ng rhTGF的CPC附近成骨前细胞中ALP的活性提高了5倍，但对成骨细胞中的ALP活性无影响，rhTGF发挥了良好的生物学效应。Kamegal将载有BMP的CPC注入大鼠肌肉中，14天后即有软骨样组织生成，21天后软骨组织发生骨化。Meraw将狗的磨牙拔除后植入种植体，并在种植体周围形成约1.5 mm的环形骨缺损，分别注入含GF（β-TGF、bFGF及PDGF）的CPC、不含GF的CPC及未植入组。3个月后发现含GF组的种植体周围已形成约1 mm的新骨，种植体与CPC的结合紧密度明显比未含GF组好，而未含GF组与空白组无显著差异，显示了GF良好的骨整合效应。以上研究肯定了以可注射CPC作为活性因子载体的可行性，但对于“CPC＋生长因子”的临床应用及远期疗效还有待进一步研究。

由此可见，对于伴有骨缺损的感染、肿瘤、风湿病等（包括手术导致的缺损）的治疗，CPC药物和生长因子的载体系统是一个很好的选择。目前尚未见临床报道，但有理由相信，CPC作为缓释载体是有其充分的优越性和广泛应用前景的。

2.4.4 磷酸钙骨水泥的发展

CPC具有易塑形、自行固化、生物相容性好、有较高抗压强度及对CT和MRI成像没有干扰等优点，可直接通过注射器注入局部并快速固化，可作为药物缓释载体辅助治疗，载生长因子促进新骨的形成并改善CPC的骨结合性能。随着研究的不断完善，这类可注射骨替代材料将会得到越来越广泛的应用，成为生物材料的一个重要分支。尤其是对于严重的脊椎病变，由于不能进行几种骨的替换，这是一种唯一有效的治疗方法。这种材料要能实际应用，必须能在室温下配制、体温下硬化且无明显热效应，粉体与水基液体的混合浆体要有良好的流动性、渗透性、填充性和适当的孔隙率，还要有良好的降解性、生物力学性能、新骨生长速度等。所有这些都与材料的制备条件、化学和矿物组成、晶粒大小、结晶程度、粉体粒度、浆体的液/固比等有关。因此必须加强以下研究。

① 加强水化机理的研究，找出控制凝结时间和抗压强度的理论根据来指导工艺方面的研究。

② 优化CPC的组成，加强对添加剂的研究，解决磷酸钙盐本身性能的一些不足以缩短凝结时间，提高HAP的转化率、机械强度、可操作性等。

③ 研究人体生理环境下的各种复杂反应，从分子设计角度来指导材料的合成。彻底解决材料结构、性能与组织界面，特别是血液与材料相互作用等微观方面的问题。

④ 加强CPC在体内变化规律的研究，为研究CPC提供必要的理论依据。通过对生物相容性、生物力学适应性、生物活性等研究，为CPC材料的研制提供有益信息。

⑤ 加强CPC在体内降解机理的研究，进一步分析人体骨中无机盐的成分与结构，测量体内吸收量，CPC对于钙化、骨骼形成、伤口愈合的效果，提出对材料组成、结构、理化性能及生物性能的要求，指导CPC材料的设计与制备。

⑥ 根据需要进行CPC材料组成设计，针对体内不同部位的特点，获得具有不同凝结时间、机械强度、降解速度、诱导骨生成速度的高性能CPC材料。

目前CPC用于修复如下颌骨和股骨等高负重区的节段性缺损，其力学性能尚显不足，因此，如何提高CPC的力学性能有待于进一步地研究。另外，还需要研究如何将抗菌药物、抗肿瘤药物或骨生长因子（如BMP）复合到CPC中去，制成载药CPC（在不影响药物和骨生长因子活性及CPC自行固化性的前提下），以满足修复有感染或污染的骨缺损、恶性肿瘤切除后遗留的骨缺损（以预防肿瘤复发）或大型骨缺损的需要。随着对CPC改性研究的不断进行，其性能也将不断完善，完全有理由相信CPC由于其自身的诸多优势，必将成为骨缺损修复、药物缓释载体和骨折治疗等领域非常重要的，不可多得的生物材料，将在植入学、骨创伤学及放射介入学等领域中具有广泛的应用前景。

3 可生物降解陶瓷

骨骼是人体的支架，担负着支持、保护、承重、造血、储钙、代谢等功能，是人体重要的组织器官。临床上常因创

伤、肿瘤、感染、先天性缺陷等原因导致骨缺损，是骨科每天都面临的治疗问题。长期以来，对骨缺损的治疗一般采用骨移植。自体移植可能造成血流失、血肿、疼痛、感染并给患者带来很大痛苦；异体移植则可能造成排异、感染、病毒且价格昂贵。这些治疗方法不能满足病人的迫切需求。研制理想的骨缺损修复材料是医学和生物材料学领域中的重要课题。20世纪60年代以来，多孔氧化铝陶瓷、玻璃碳和热解碳、羟基磷灰石陶瓷以及单晶氧化铝陶瓷等无机生物材料和钴-铬基合金、不锈钢等金属材料作为骨替代材料的出现和临床应用取得了一定的治疗效果。但大部分材料是生物惰性材料，从材料的结构上看都比较稳定，分子中的键力都比较强，有比较高的机械强度、耐磨损性能及化学稳定性，但机体与这些材料不发生反应，不能与骨组织结合等，人体组织最后将其作为异物包围起来，在体内作为异物永久存在，与正常组织隔离开而易发生松动。金属长期埋植在生物体内还是易发生腐蚀，许多金属离子对人体有毒，金属磨屑会引起周围生物组织发生变化，另外，还会产生金属元素向各种器官转移、组织变态反应等问题而使其应用受到限制。因此，临床上需要有一种类似人体自然骨结构和成分的替代材料，这种材料植入体内后，在生理环境中产生的结构或物质的衰变，其产物被机体吸收利用或通过代谢系统排出体外，最终使缺损的部位完全被新生的骨组织所取代，植入的生物材料只起到临时支架作用，也就是说需要一种降解材料。钙磷基生物降解材料因其化学组成与骨组织的无机成分相近，具有良好的生物相容性，无变异性，不会引起炎症，材料植入骨内可直接与骨组织接触，没有纤维包裹层而比较适用。钙磷生物降解材料是目前人工骨替代材料的第三代，并具有广泛的应用价值和发展潜力。

3.1 钙磷降解陶瓷的仿生设计

根据临床的要求，理想的降解材料应满足以下要求：植入初期有足够的机械强度，能保持缺损骨的形态，为骨重建提供过渡性支架；生物相容性好，能活化或诱导骨生长，促进修复过程；在生物体新陈代谢过程中逐渐降解；降解速度与骨再生速度相适应，随着新骨逐渐替代吸收的植入物，完成骨组织的自我修复，不必手术取出异物；材料被替代过程不妨碍新骨长出的过程。降解材料的降解速率及强度与其组成、结构及烧结温度等有关，目前国内外研制的降解陶瓷强度普遍较低，只能部分降解，成骨速率较慢（4个月只能达到50%），不能满足临床需要。

因此，必须从仿生的角度来设计降解材料。通过对人体自然骨的分析可知其是一种多孔结构，由多种磷酸盐如磷酸氢钙、磷酸八钙、羟基磷灰石等组成。而在钙磷系统中的磷酸三钙（α-TCP、β-TCP）、HAP、OCP及其混合物等都是良好的生物医用材料。几种重要的磷酸盐的溶解次序为：α-TCP > β-TCP > TTCP > OCP > HAP。HAP具有良好的生物相容性，与骨组织无机盐组成相似，并能与骨组织形成骨性结合。但烧结的羟基磷灰石溶解度相当小，甚至不溶解，在体内只有骨引导作用且不能降解，而是作为一种异物在体内长期存在。在磷酸盐中，α-TCP和TTCP具有胶凝特性，因此，可选择溶解性能适当的β-TCP为原料来制备一种可全降解的生物陶瓷人工骨。并选择生物相容性好的$CaO-P_2O_5$玻璃作为低温黏结剂，降低烧成温度，保证β-TCP的活性，提高降解性能和机械强度。黏结剂中添加Na离子，形成晶格缺陷，有利于形成热力学不稳定的结构。在结构上采用与人体骨组织中无机矿物十分近似的大孔与微孔结合，各孔连通，利于材料降解、体液浸入和骨组织长入。

基于以上思路，李世普等在低于850℃的温度下烧成了以主晶相为$\beta-Ca_3(PO_4)_2$，还存在少量其他磷酸钙晶相［$NaCa(PO_4)_2$、$Ca_2P_2O_7$和$Ca_4(PO_4)_2O$等］与非晶相的多孔生物陶瓷人工骨。该材料晶粒尺寸2~3 μm，平均孔径为200 μm，孔相互贯通，颗粒间为颈部连接，孔隙率为45%~70%，抗压强度达15 MPa（松质骨≥5 MPa）。其植入骨内后，在体液和活细胞的共同作用下，材料的降解和新骨生成过程同时进行，材料不仅能作为骨生长支架而且能通过生物降解被完全吸收，参与宿主新骨的生成过程，消除材料在体内长期存在的后患。将材料植入患者手臂填充刮除骨囊肿后缺损，十年后的临床随访表明（图3.9-23），材料全部降解，髓腔开通，新骨形成并发育良好，钙磷系可降解材料参与了新骨形成。



(a) 手术前患骨囊肿　(b) 刮除骨囊肿后将多孔β-TCP陶瓷植入　(c) 手术十年后

图3.9-23 临床效果

3.2 钙磷降解陶瓷的研究现状与主要理论成就

对Ca-P生物降解陶瓷材料的研究，早期集中于陶瓷本身的材料结构对陶瓷降解性能的影响，随后则开始研究陶瓷的降解机理及其骨诱导性，并在此基础上试图了解控制降解过程以及指导实际应用等方面的问题。目前对Ca-P生物降解陶瓷材料的研究主要集中在四大热点：一是Ca-P陶瓷的结构、生物相容性和生物降解的研究；二是Ca-P陶瓷在体内的降解机理和代谢过程的研究；三是Ca-P陶瓷的骨诱导性，即是否能诱导骨生长；四是Ca-P陶瓷生物体内的骨转化现象，即无生命向有生命的转化。前三者是研究无生命材料参与新骨的构建过程的研究，同时也是为深入探讨被植入降解材料能否参与生命过程的基础。经初步研究认为Ca-P生物陶瓷材料在体内能发生溶解和生物降解，释放出Ca^{2+}、

PO_4^{3-}，参与钙磷代谢，并在植入部位附近参与骨沉积和重建及形成磷蛋白。Ca-P 材料发生降解是无生命材料向有生命转化的必要条件。

3.2.1　生物降解陶瓷的组成及结构对降解的影响

陶瓷的宏观结构，尤其是气孔尺寸、连通程度、孔隙度等对陶瓷的降解有显著影响。如法国学者卢建熙认为多孔陶瓷的两大微结构对细胞的侵入极为重要，即孔径以及孔和孔之间的连接桥。有研究表明：孔径大于 10 μm，能使细胞长入孔内；15～50 μm，可形成纤维组织；50～100 μm，可形成类骨样组织；而大于 150 μm 以上，在陶瓷孔内可形成矿化骨。与此同时他还对连接桥与材料生物效应关系进行了定量研究，揭示了最佳连接桥长度等指标。研究表明：连接桥大于 20 μm 就能使成骨细胞长入，并在孔内繁殖；连接桥在 20～50 μm 之间，能使成骨细胞长入并形成类软骨组织和成骨样组织；但如果要形成矿化骨，其大小必须大于 50 μm。

Klein 研究发现含 60% 微孔（$\phi < 5$ μm）的 β-TCP 植入 3～6 个月有明显吸收，而含有大孔（200～500 μm）者吸收不明显，反应滞后至少 2 个月。微孔陶瓷周围骨髓腔中出现大量的巨噬细胞及多核破骨细胞，它们的吞噬作用导致陶瓷吸收。Klein 认为，烧结陶瓷的微粒间相互连接的部分是陶瓷溶解的薄弱环节，决定陶瓷粒子的分散能力，称为瓶颈效应。这与制备工艺有关。

Z.Strinad 研究发现，陶瓷的形态（颗粒、粉末或致密块）、结晶度、晶格缺陷、比表面积等，也影响降解。在低结晶度陶瓷或微晶玻璃中，若结构的连续相是无定形相，且溶解度高，它将导致结晶相变疏松，促进降解。反之，若连续相是结晶相，则不利于降解。

3.2.2　生物陶瓷的降解机理

各国学者对以磷酸钙陶瓷为代表的生物陶瓷的降解机理做了广泛探讨，但因材料的设计不同，尚未取得一致的认识，具有代表性的有荷兰的 Klein De Groot 教授、美国纽约大学的 LeGros 教授和我国的武汉理工大学生物材料与研究中心。

Klein De Groot 认为：①陶瓷从表面开始溶解、膨胀，使结构疏松，粒子被分散，使表面积迅速扩大；②成纤维细胞、多核细胞、巨噬细胞聚集于陶瓷表面，吞噬陶瓷粒子，随着体液转送至体内各部分，进入体内钙库，参与循环；③降解首先从骨髓腔附近开始，残留的陶瓷颗粒较植入区少；④降解的陶瓷微粒会在巨噬细胞内引起血浆细胞的单核反应，对新生骨有激活能力。

LeGros 将降解条件综合为 3 种因素。①物理因素：体液冲蚀、磨耗，致使陶瓷碎裂或崩解，使陶瓷粒子分散。②化学因素：溶解，局部钙离子浓度过饱和产生新晶相，或出现无定形物。③生物学因素：破骨细胞、吞噬细胞作用于陶瓷会降低体液 pH 值，产生某些活性物质，增加陶瓷降解速度。

多年来，李世普等研究开发了最具代表性的全降解型 β-TCP 生物降解陶瓷，并对其降解机理进行了深入的探讨，取得初步的进展，提出了“无生命材料参与生命组织的活动，成为有生命组织一部分”的学术观点。

① 磷酸钙陶瓷在体内的降解途径　磷酸钙陶瓷在体内的降解途径有两种：体液溶解和细胞介导降解。将 β-TCP 陶瓷材料植入大耳白兔的股骨内 4 周后的结果发现材料的晶相颗粒呈分离状，彼此被骨组织或纤维组织分开。材料降解从玻璃连接相开始突破，晶体呈无规则的几何形状，连接晶粒的玻璃相在体液下发生水解，从而伴随晶相颗粒的分离。体外研究表明，磷酸钙陶瓷在模拟体液中的溶解量仅为 1.52 μg/（g·周），因此体液作用下的溶解不是材料降解的主要因素。细胞参与材料降解应该是主要因素，在体内参与降解的细胞可能有破骨细胞和吞噬细胞。

巨噬细胞具有趋化性，在 β-TCP 陶瓷植入骨内后可向植入区聚集，因此巨噬细胞对陶瓷的降解发挥重要作用。体外实验证明巨噬细胞与 β-TCP 陶瓷混合培养后，培养液中的钙磷浓度明显高于单纯 β-TCP 陶瓷浸泡于培养液中浓度，统计学处理有明显差异（$P < 0.01$）。培养 72 h，用纳米超微电极测出 β-TCP/培养液和巨噬细胞/培养液两个对照组中，溶液及细胞内外的 pH 值与单纯培养液中的 pH 值一致，均为弱碱性（pH = 8.30），而 β-TCP 陶瓷/巨噬细胞/培养液组中，细胞内及细胞膜外微区变成弱酸性（pH = 6.10）。SEM 观察发现巨噬细胞一方面伸出小的突起将材料颗粒包裹并吞噬到细胞内进而与溶酶体融合在多种水解酶作用下进行细胞内降解，在细胞内降解后产生的钙、磷可被转运到细胞外。这种吞噬活动属于非免疫性吞噬，与磷酸钙陶瓷颗粒表面的静电和疏水力有关。对于直径大于巨噬细胞的磷酸钙陶瓷颗粒或颗粒团，巨噬细胞伸出细小突起覆盖其表面，紧密贴附，形成一封闭的细胞－材料接触区，巨噬细胞浆内的溶酶体可向这些区域释放，同时，组织化学观察显示巨噬细胞内存在很高的碳酸酐酶活性。巨噬细胞的 CO_2 和 H_2O 可在碳酸酐酶的作用下合成 H_2CO_3，然后离解成 HCO^{3-}_{+} 和 H^+。在细胞膜质子泵的作用下，H^+ 可被分泌到细胞－材料颗粒接触区，造成局部高酸性环境，使接触区 β-TCP 颗粒发生降解（图 3.9-24）。这样，向接触区释放溶酶体和向接触区分泌 H^+ 就构成巨噬细胞对磷酸钙陶瓷的细胞内降解（吞噬）和细胞外降解两个方向。在体内，巨噬细胞对磷酸钙陶瓷的降解作用可受到皮质激素的抑制，同时，它能分泌多种促进和抑制骨吸收细胞的因子，这可影响其他细胞对磷酸钙陶瓷的降解。

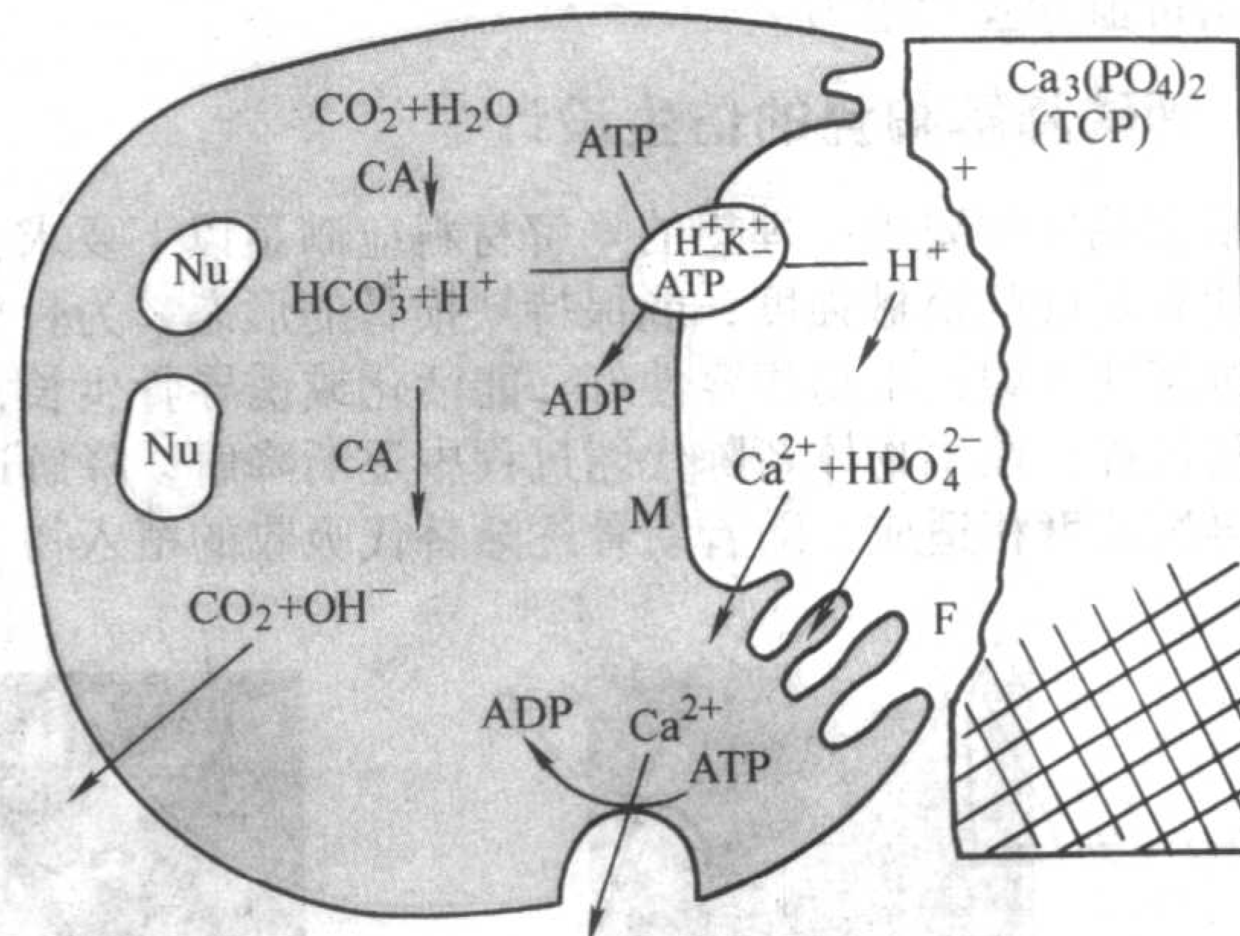


图 3.9-24　巨噬细胞与材料作用的模式图

破骨细胞广泛存在于骨组织中，参与对骨组织的吸收。当骨组织长入材料与材料密接后，破骨细胞参与材料降解。细胞培养发现，破骨细胞伸出许多细长突起黏附于材料表面形成一个封闭的吸收区，48 h 后，材料表面形成许多吸收凹陷。pH 纳米电极证实破骨细胞外吸收区皱褶缘的突起之间为酸性。与巨噬细胞类似，破骨细胞可形成局部酸性环境，导致 Ca 与 PO_4 的牢固结合被解离。

可见，磷酸钙陶瓷的降解一方面通过体液的浸蚀发生溶解，另一方面由于细胞的吞噬与传递。

② 降解产物的代谢过程　将 45Ca 标记的多孔 β-TCP 陶瓷人工骨植入大耳白兔的双侧骨髁间，在不同时间采集动物的排泄物及脏器、组织和剩余材料，测定其放射性活度，从而检测材料的降解产物 Ca^{2+} 在体内的代谢途径及分布和再利用。结果发现，材料植入大耳白兔股骨后，在肝、肾、脑、心、脾、胃、肺等脏器中均可检测到 ^{45}Ca 的放射性活度，随着时间延长，先升高后降低，表明材料降解后产生的 Ca^{2+} 通过体液循环进入各脏器进行代射，但未在这些脏器中

积累。在股骨近端、尺骨干、颅骨组织中也检测到放射性活度，随着时间的推移，放射性活度逐渐升高，并远远高于各脏器，尤以颅骨中的放射性活度最高。表明材料降解后的Ca^{2+}逐渐在骨组织中积累。检测血、尿、粪中的Ca^{2+}放射性活度，植入后第3天就有Ca^{2+}存在，并逐渐升高，3个月以后开始下降，而组织学观察未见各脏器组织的钙化及结构受损，各脏器中的放射性活度20周时都降低，表明钙的代谢不是一个累积量而只是一个过程；材料植入后，磷酸钙陶瓷降解产生的Ca^{2+}少量通过血液循环分布到有关脏器组织中，并参与代谢，通过肝、肾等脏器组织从尿，粪等排出体外，部分储存于钙库中，另外，绝大部分参与植入局部或植入远处新骨的钙化。由此可见，可降解的钙磷材料用作替代材料像一个仓库，可参与骨愈合过程中局部矿化过程和钙库循环，就像有生理机能的骨无机物一样。这正说明了无生命的钙磷可降解陶瓷人工骨材料可通过降解参与有生命的组织活动——机体正常的生理代谢过程。

$Ca_3(PO_4)_2$降解是钙磷人工骨生物转化的基础，在生命过程中，Ca始终为无机物，仅以游离Ca^{2+}和钙盐晶体沉积两种方式存在，无机磷酸则不同，由于磷原子结构上的多价态，易变价，且磷酰基积极参与各种生化过程，因此磷在生命化学中处于特殊位置。而无机磷酸的活化是降解材料参与生命过程的核心。由于磷的特殊性，降解后的无机磷酸能经生物活化直接参与生命过程。有生命机体中钙盐不是能够在任意部位随机沉积的，如果机体不具备防止钙盐任意沉积的保护机制，就会发生钙化病。在无机磷参与生命活动的过程中，某些含磷的生物分子（如三磷酸腺苷、磷蛋白等）可以抑制Ca、P结晶，以防产生沉积。这也正是磷酸钙成分优于碳酸钙、硫酸钙及其他酸根如草酸，柠檬酸等作为人工骨之处。

目前关于对Ca-P生物陶瓷材料降解机理的研究还需进一步深化，Ca-P在体内的代谢途径及产物的研究取得了初步的进展，但还没有得到具体量化的结果，Ca-P生物降解陶瓷材料在体内参与有生命过程的条件及机制的研究尚属空白。这些问题的存在使Ca-P生物降解材料的的基础研究还有许多内容需不断探讨。

3.2.3 磷酸钙生物降解材料在体内的成骨过程和微结构变化

将磷酸钙生物降解陶瓷植入动物体内人为造成的骨缺损后，组织学观察结果显示植入初期材料组织界面成骨活跃，材料与骨之间有丰富的成骨细胞，材料边缘及周边有类骨质生成，材料区类骨质和编织骨初步形成，新骨的边缘有结缔组织包裹材料颗粒，并有向骨的方向沉积的趋势。4个月后，结缔组织层包裹材料，相应生成的类骨质也呈阶梯状进一步取代材料的位置，最外层生成的新骨中仍可见尚未完全吸收的材料颗粒，在已形成的骨边缘材料颗粒与骨基质交织聚集，密不可分。在新骨形成过程中，出现间充质组织-类骨质-编织骨-板层骨的过渡，呈现出膜内成骨模式。由于四环素能选择地整合入新骨组织中，并与新骨组织中的羟基磷灰石钙相结合，形成较稳定的螯合物，从而显示新骨的形成位置。将β-TCP多孔陶瓷植入体内后，四环素示踪结果显示材料植入后发现材料颗粒周围出现明显的双标记线，新骨开始形成。随着植入时间的延长，双标记线间距逐渐增宽，新骨的生成速率逐渐增高，缺损区双标记荧光现象显著。植入4个月后，材料被新生的骨小梁分割成许多小块。植入6个月后，材料被高度分散，材料区荧光现象明显，材料中有骨，骨中有材料颗粒，新骨直接包绕β-TCP颗粒，并不断有新骨生成。骨形成率在8个月后降至与正常骨的新陈代谢一致。

扫描电镜观察发现材料植入4个月后，新骨中存在典型的松质骨结构，β-TCP颗粒出现在松质骨的孔中。8个月后，板状的材料单颗粒分散在哈佛氏骨板间，并有规则排列的趋势（图3.9-25）。透射电镜显示β-TCP材料植入体内后，材料分散并被新生骨组织包裹，材料周围的胶原纤维逐渐矿化，材料颗粒与骨组织直接紧密相连，并在界面沿骨组织平行排列。在界面细胞外基质中，材料界面析出针状HAP晶体，发生了结构的改变。在材料植入4个月时，界面部分β-TCP材料沿（001）面发生解理，形成片状结构（图3.9-26），利于材料降解。材料与组织界面成骨细胞活跃，材料通过溶解、沉积等过程参与胶原纤维的矿化；成骨细胞的分化导致含胶原纤维的细胞外基质的形成，材料参与成骨的方式为膜内成骨；部分材料直接参与新骨形成，以OCP、DOHAP、HAP的形式存在于骨胶原纤维中。植入后期，胶原纤维呈交织状平行排列，材料以针状晶体存在于骨胶原纤维中，骨纤维完全矿化，形成新骨，材料与组织已组成一个有机的生命体。

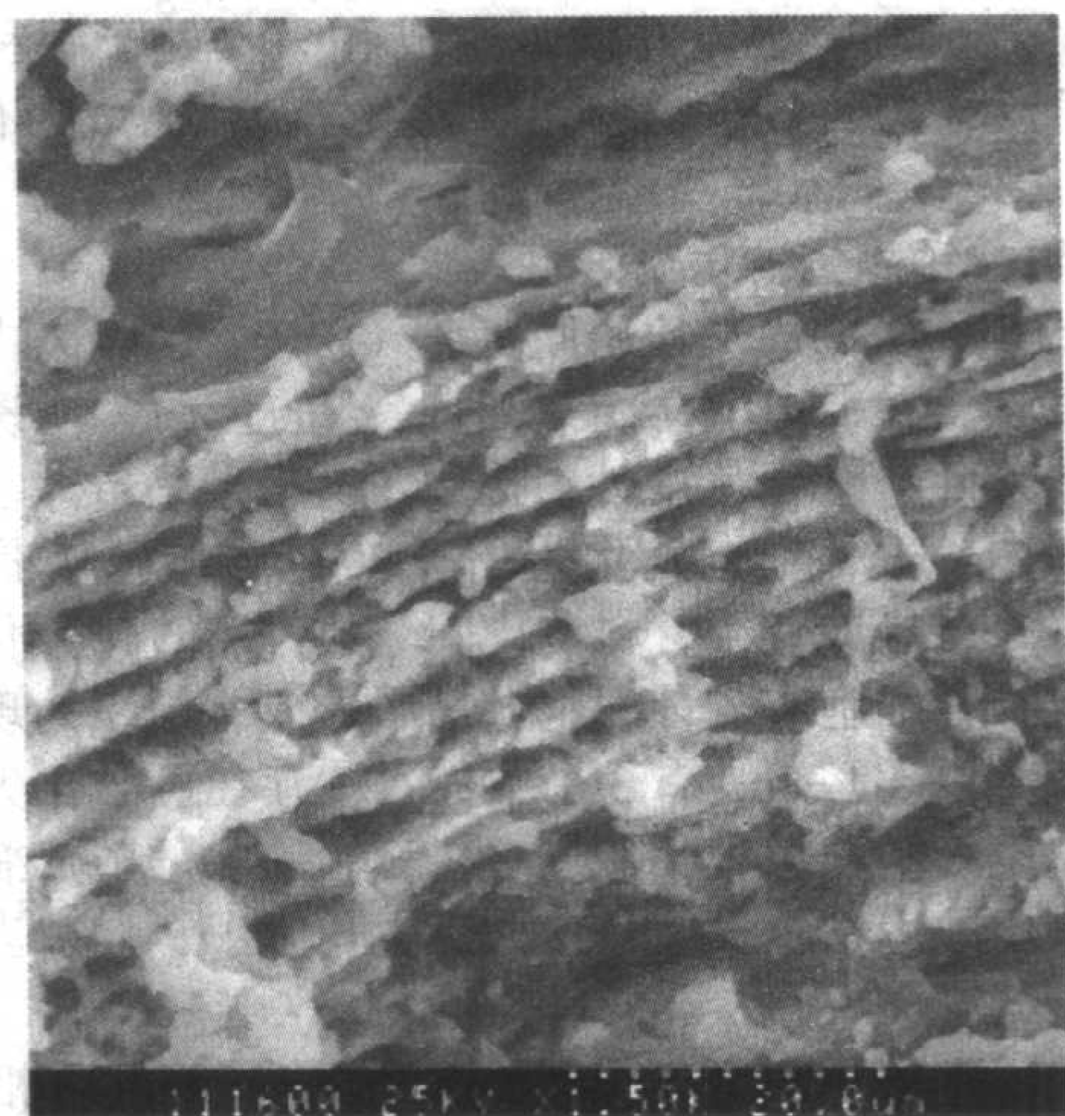


图3.9-25 植入8个月后，磷酸钙材料颗粒出现在哈佛氏骨板间



图3.9-26 植入4个月后，β-TCP晶体解理成片状结构

扫描电镜-X射线能谱结果显示材料植入部位与未植入β-TCP生物降解材料对照出现了生命元素C、O、Ca、P及微量元素Na、Mg、S、Cl、K。表明植入后无生命的钙磷无机物降解后的产物已参与构成有生命的新生骨组织。界面不同部位的Ca/P元素比分别为1.84、1.66、2.56，彼此存在很大差异。这些结果反映了界面是植入陶瓷与兔骨相互作用最活跃的区域。多孔β-TCP生物降解材料的主要元素是Ca、P、O，还有微量的Na、Mg、Al等元素，其主要元素比Ca/P为

1.80、O/Ca 为 1.84、O/P 为 3.32。兔骨骼含有 C、O、Ca、P、Na、Mg 等元素，测得兔骨的元素比 Ca/P 为 2.35，除 Ca、P 为无机物外，还测得兔骨中含有 C、O 等生命元素，说明它不同于钙磷无机材料，而是一种介于有机物和无机物之间的特殊的有生命的复合材料，测得植入降解材料不同部位 Ca/P 比分别为 1.87 和 2.03，主要元素有 C、O、Ca、P，微量元素有 Na、Mg、S、Cl、K。与未植入 β-TCP 生物降解材料对照，出现了生命元素 C，且 C/O 元素比有明显差别，表明植入后无生命的钙磷无机物降解后的产物已参与构成有生命的新生骨组织。界面不同部位元素比的变化反映了在这些部位新骨向植入区长入的程度存在差异，即反映材料的溶解和降解程度、细胞代谢作用、有机骨基质的产生和骨盐的沉积均不同所造成的综合效果。

植入后，陶瓷材料的无机钙和磷已转化成有生命的有机钙磷化合物，进而参与了宿主生命的代谢过程。正由于这些活细胞的不断参与和转换，促进了材料的生物降解吸收和新骨组织的生成和发展，并使骨生成和吸收处于一种动态平衡，从而标志着钙磷生物陶瓷通过生物转化已成为有生命的骨组织一部分。

3.2.4 磷酸钙陶瓷的骨诱导性

1965 年，Urist 成功地用脱钙骨（DMB）在肌肉内诱发异位成骨并预言在 DMB 中含有一种特殊的蛋白，能诱导新骨形成。1982 年，终于从牛骨中提取了具有能诱导骨生长能力的活性蛋白——骨形态发生蛋白（BMP），阐述了骨修复的新概念——诱导成骨：材料诱导间充质细胞直接分化为骨母细胞、成软骨细胞或成骨细胞，最后形成骨组织的现象。并提出发生骨诱导必须具有 3 个条件：①存在可分化为成骨细胞的间充质细胞（即靶细胞）；②存在引导间充质细胞向成骨细胞分化的生物化学信号，如骨生长因子；③适当的成骨环境。

磷酸钙生物材料由于具有与自然骨中无机质相似的成分，不仅表现出优良的生物相容性，而且具有生物活性。但是，通常认为骨诱导作用仅为生物物质所特有，磷酸钙陶瓷是无生命的无机质，不可能具有骨诱导性，一般认为磷酸钙主物陶瓷可传导骨主长，即具有骨传导性，但是否具有骨诱导性一直是争论的问题。不同组成和结构的磷酸钙陶瓷，其表面价态、位点、悬挂键等均有所不同，有可能通过其优化设计而对体内特定蛋白、细胞具有识别和选择吸附能力，并影响细胞的功能。因此，通过材料自身的优化设计可能赋予其诱导骨形成的能力，即具有骨诱导性。

关于磷酸钙类陶瓷的骨诱导性问题的提出，是近年来的热点之一。各个学者都提出了自己的观点。Piecuch 研究了珊瑚转化的羟基磷灰石植入犬的腋下皮下，8 个星期后组织学观察，未见新骨生成。Misiek 等报告了光滑和粗糙的致密的羟基磷灰石植入犬的口腔软组织中，6 个月后观察到植入体被纤维组织包裹，而没有骨组织生成。20 世纪 90 年代初，Pettis 等研究了羟基磷灰石、脱钙骨基质和羟基磷灰石的复合物植入鼠皮下的生物反应，植入 3 个星期，羟基磷灰石植入体没有诱导新骨生成，而在同样的植入时间，在脱钙骨基质和羟基磷灰石的复合物植入体中观察到了软骨性成骨。因此大多数研究认为没有明显的证据证明多孔磷酸钙陶瓷具有诱导骨组织生成的能力，磷酸钙生物材料仅具有骨传导性。Yamaxhaki 发现，多孔羟基磷灰石颗粒具有此能力，而致密体则没有。四川大学的张兴栋教授等则认为：骨诱导与动物的种类、植入时间的长短及材料学因素等有关。β-TCP 只有骨传导性而没有骨诱导性，但其降解速度较快，HAP 则具有骨诱导性，但其降解速度较慢。因此他认为 β-TCP/HAP 的复合材料是一种较理想的生物降解材料。但是，另有一些学者则认为 HAP、β-TCP 都没有骨诱导性，骨诱导性来源于 BMP。对这些相互矛盾的观点有待就其机理进行深入研究。

3.3 生物降解陶瓷的发展

磷酸钙类降解陶瓷具有很好的生物相容性，能与骨直接结合，是良好的骨修复材料。但是其疲劳强度低，脆性大，抗折及抗冲击性能远不能满足高负荷人工骨要求。如何利用磷酸钙类陶瓷的生物降解性能，研制新型的可控降解陶瓷是极富吸引力的课题。当前对 β-TCP 及其衍生物的研究集中于降解机理问题，今后应重视陶瓷表面的活化及钝化技术，以实现控制降解速度，实现与骨再建匹配的目标。探索新型降解陶瓷具有重大意义，应着重于以下几点的研究：①对生物陶瓷降解机理的研究应着重于对磷酸钙陶瓷在体内从无生命到有生命的转变过程，既无机物的钙磷是如何转变成为生物体内的有机钙磷，其中是否存在一个晶相转变或晶型转变的过程及过程是如何进行的。②无论是何种磷酸钙类陶瓷，其单体纯相都有自己的优点和不足。着眼于生物陶瓷的应用前景，研究的重点应是复合材料，包括陶瓷/陶瓷、陶瓷/有机物以及陶瓷/BMP 等复合材料，以适用于不同的使用目的。③在生物多孔材料的制备过程中，孔径与材料的性能密切相关，如何控制孔的直径也是一个关键性的问题。④对生物材料在体内代谢过程的研究应注重于材料降解后其产物在体内的分布和代谢途径以及各分支的量的关系。⑤探讨生物陶瓷材料如何实现从无生命到有生命的转化过程和转化机理，材料在降解成骨过程中吸附细胞和蛋白质的种类及其在降解和新骨形成过程所起的作用。

总之，钙磷生物降解材料作为一种生物医用材料具有广阔的应用前景。目前人们对生物降解材料的研究还有待于进一步的深入和发展。

4 生物陶瓷复合材料

以两种或两种以上不同的材料复合而成的生物陶瓷即为生物陶瓷复合材料。研究表明，无论是生物医学金属材料、生物医学高分子材料和生物陶瓷等单一的材料，其力学性质或生物学性质，或是两者都不能很好地满足临床应用要求。利用不同性质的材料复合而成的复合材料，不仅兼具组分材料的性质，而且可以得到组分材料不具备的新特征。如生物陶瓷和金属人工骨材料与自然骨相比，其弹性模量过高，力学相容性欠佳，用于承力体位时，由于材料和骨的弹性形变不匹配，常产生应力屏蔽效应，导致植入体松动而失效，在金属表面喷涂磷酸钙陶瓷涂层，可赋予其表面良好的生物活性和抗腐蚀性能，有效阻隔金属离子向组织的析出。模仿自然骨结构制成的羟基磷灰石颗粒增强高分子量聚乙烯人工骨材料，可通过控制羟基磷灰石含量调整材料的弹性模量、断裂强度和断裂韧度，使之达到自然骨水平，同时又因羟基磷灰石加入而使其具有表面生物活性，已试用于临床。四方相氧化锆弥散分布增强的生物活性微晶玻璃陶瓷，其断裂强度高达 703 MPa，断裂韧性达 4 $MPa \cdot m^{1/2}$，是迄今强度最高的生物陶瓷材料。含生物活性物质的复合材料是在生物医学材料中引入活体组织、活体细胞、生长因子等生物活性物质，使得无生命的生物医学材料具有了生命活力，从而促进被损坏的组织康复。

4.1 钙磷生物活性陶瓷涂层材料

钙磷陶瓷材料作为骨组织替代材料，具有良好的生物相容性和生物活性，但其力学性能欠佳，难以用作承重部位的硬组织替代；钛合金是目前生物相容性较好、比强度较高、弹性模量较低的生物医学金属材料之一，但表面缺乏生物活

性，不能与骨组织形成长期牢固而稳定的结合。因此，用以钛合金为基体的生物医学涂层复合材料来解决人体硬组织和器官的修复，以及制备新型的可植入式医疗器械是生物医学材料研究的热点之一。而涂层在生物体内的化学稳定性成为上述应用成败的关键。利用表面技术改善钛合金表面钙磷涂层的稳定性是非常有意义的探索。涂层在生物体内的稳定性包括：①组织液渗透致界面处产生腐蚀，造成界面处涂层与基体的分离和有害金属元素的溶出，从而导致涂层与基体结合的不稳定和生物相容性的不稳定；②涂层溶解度大或涂层过薄，易溶解消失，造成涂层降解引起的不稳定；③因涂层内应力分布不合理造成的力学不稳定。

目前，最常用的钙磷生物活性涂层的制备方法是等离子喷涂，其工艺成熟，涂层结合强度较高，适合于工业化生产。但仍存在一些难以解决的问题，如：①涂层多孔，不能防止组织液渗透，界面腐蚀，易造成涂层后期脱落和有害离子的溶出；②生物活性陶瓷成分羟基磷灰石（HAP）高温分解、非晶化、易溶解；③涂层内应力过高；④设备昂贵、原料利用率低、噪声大、不太适合于复杂形状的表面涂层等。近来正采用等离子喷涂后涂层热处理、梯度涂层设计和改善喷涂工艺技术加以克服。其他正处于研究中的涂层方法还有离子注入法、离子束辅助沉积法、Sol-Gel 法、涂覆-烧结法、激光熔覆法、化学处理-溶液诱导沉积法、电化学沉积法等。上述涂层研究主要集中在利用不同的涂层制备技术，在其表面涂覆生物活性涂层或梯度生物活性涂层（主要是钙磷涂层），并改善涂层与钛合金的界面结合强度方面，对涂层的组成、结构以及涂层的稳定性有所忽略。鉴于不同涂层技术所获得的涂层组成、结构各异，因此，有必要从改善涂层稳定性的角度出发来讨论涂层制备技术。

虽然等离子喷涂 HAP 陶瓷涂层已在人工齿根、髋关节等上获得了广泛应用，然而近年来的研究表明：随着植入时间的延长，涂层脱落造成种植体失效的事件逐年增多，某些医院已不愿使用等离子喷涂涂层的牙根种植体，其主要原因有内在和外在两个方面，外在的原因主要是组织液的渗透，界面腐蚀和动态剪切应力的冲击；而涂层内在的原因主要有以下几个方面。

① 涂层与基体的结合强度低，而涂层内应力（尤其是张应力）高或应力分布不均匀造成涂层早期脱落。

② 涂层不致密（如等离子喷涂涂层的气孔率通常大于5%），不能有效阻止生理组织液的渗透，造成涂层与金属界面的腐蚀及有害金属离子的溶出，进而导致涂层后期脱落和局部生理组织学反应。

③ 涂层过薄（10～100 μm），结晶度不高。其溶解性造成涂层逐渐消失（以致密 HAP 涂层为例，面积 1 cm^2、厚度 50 μm 的涂层，其质量仅为 15 μg），而涂层溶解后露出的金属表面（尤其是 Ti6Al4V）与生物组织的结合性能不佳。

④ 涂层结构设计不合理，非组成梯度设计的涂层造成涂层内应力突变，从而导致涂层脱落；非孔结构梯度设计的涂层造成涂层与骨组织结合部为一平面，不能形成材料与骨组织交织的过渡区域，因而，在剪切应力，尤其是在生理动态剪切应力作用下，易产生剪切应力集中，导致涂层脱落。

4.1.1 制备钙磷生物活性涂层的主要方法

目前制备钙磷生物活性涂层的主要方法可以归为以下四类。这些方法的工艺和设备的复杂程度各异，但决定其涂层是否稳定的指标主要有 3 个方面：①涂层的结合强度；②与金属基体接触处的致密性；③涂层的厚度和结晶度。

（1）化学沉积法

化学沉积法主要包括化学处理-溶液诱导沉积法、电化学沉积法和水热合成法等。

溶液诱导沉积法是通过化学或电化学方法处理钛及钛合金表面，使其表面生成 TiO_2 凝胶，该凝胶在模拟体液（SBF）或过饱和磷酸钙溶液（SCS）中能够诱导 HAP 等磷酸盐沉积。该方法具有工艺简便的特点，但所制备的钙磷生物活性涂层通常较薄，易被组织液渗透，结晶度不高，易被吸收。此外，涂层的结合强度较低，常需后续热处理，以提高结合强度。

电化学法包括阳极氧化法和电化学沉积法。阳极氧化法制备的膜的总厚度约为几微米至 10 μm，微孔结构，较均匀，但不致密，且结合强度较低。电化学沉积法所制得的涂层往往是 HAP 的前驱体，且与基体的结合强度低，应在一定条件下进行后续热处理。但由于缺乏黏结剂，热处理后涂层的结合强度仍不会很高。

水热合成法制备涂层的设备简单，操作容易，生产成本低，是生产钙磷涂层的常用方法之一。但水热合成法制备 HAP 涂层是在较低温度下进行的，反应速度较慢。

（2）物理气相沉积法（PVD）

PVD 法主要包括离子束辅助沉积（IBAD）法和溅射法等。

离子束辅助沉积（IBAD）法使沉积膜与基体材料的原子相互混合，界面原子相互渗透而融为一体，从而大大改善沉积膜与基体的结合强度，不会因基体过热而使材料结构变化和造成残余应力，薄膜的结合力较溅射沉积提高 2 倍以上。但这种涂层过薄，难以持久，且所要求的设备复杂、昂贵。此外，由于 IBAD 方法中的离子束是直线轰击，不适合于在复杂形状表面均匀涂层。近来发展了新的离子束表面成膜方法：等离子体浸没离子注入（Plasma Immersion Ion Implantation, PIII），这种涂层是全方位的，可在复杂形状表面涂层，是一种有前途的涂层方法。溅射法具有很多独特的优点，几乎所有介质都可做成靶。但这种方法获得的涂层与基体的结合方式主要为物理结合，因此，结合强度有待提高。且涂层为直线式，不适合于复杂形状表面的涂覆。

（3）热喷涂法

热喷涂是用专门设备把某固体材料熔化并加速喷射到基体表面的一种涂层制备方法。常用的热喷涂方法有：火焰喷涂、等离子喷涂。火焰喷涂是利用气体燃料燃烧释放出的热来熔化被喷物质，然后高速喷涂在基体上。由于其涂层结合强度较低，生物活性涂层一般不采用此法。

等离子喷涂是迄今为止研究较深入、使用最为广泛的制备生物活性涂层的方法。这种方法形成涂层的性能随着等离子喷涂工艺条件的变化而变化，可以满足对几乎所有的材料进行喷涂；涂层结合强度较高，气孔率可以调节，但通常在5%以上。虽然它具有能快速形成涂层且涂层结合强度高等优点，但对制备 HAP 生物活性涂层来说仍存在前述不可避免的缺点。

（4）涂覆-烧结法

涂覆-烧结法主要由涂覆和烧结两个步骤组成。在涂覆方法上主要有浸涂法、喷涂法、电泳沉积法等。烧结方法通常有大气烧结、真空烧结、气氛保护烧结和激光熔覆。Sol-Gel 浸涂-烧结法是将 HAP 或磷酸钙制成溶胶或凝胶，使之均匀地覆盖于基体的表面，由于溶剂的迅速挥发以及后续的缩聚反应而凝胶化，再经干燥和热处理，可获得钙磷涂层。该法简单、成本低、涂层成分较易控制。但需要多次涂覆才能获得一定厚度的涂层，工艺过程烦琐。此外，由于后期要

进行热处理，往往由于涂层与基体的热膨胀系数相差较大，涂层容易脱落。

激光熔覆法是将陶瓷粉末加入2%～5%的黏结剂，搅拌均匀，然后涂在经处理的基体上。厚度一般为1～2 mm，自然干燥后采用激光照射，即熔覆。该法工艺简单，涂层与基体结合良好，但涂层的均匀性和稳定性较难控制。

电泳沉积（Electrophoretic Deposition，EPD）包括电泳和沉积两个过程。采用不同的电场强度、电压状态（直流或脉冲）、电流密度和不同的沉积时间，可以得到致密或多孔、厚度各异的涂层。电泳沉积得到的涂层需进行烧结热处理，使涂层与基体产生结合。目前，电泳沉积-烧结法制备涂层的方法还研究得不多。该工艺成本较低，易于控制，且为一非线性工艺，能在形状复杂的表面制备较均匀的涂层，通过控制工艺参数，可在较大范围内控制涂层的组成、厚度和微观结构。

陈晓明教授经多年的研究认为在电泳沉积中，通过连续改变电泳槽中胶体悬浮液的组成，可以通过不同组分悬浮粒子的共沉积，实现功能梯度陶瓷涂层的制备，因此是一种极有价值的涂层方法。鉴于电泳沉积的诸多优点，探讨了利用电泳沉积工艺来制备钛合金/生物玻璃（BG）/HAP生物活性梯度陶瓷涂层的可能性。用氢氧化钠处理钛合金表面，对钛合金表面元素V和Al的选择性溶出。将Ti6Al4V合金在1 000℃下的过饱和Ti蒸气环境中进行蒸镀，使表面形成厚度约20 μm且富含V元素的Ti蒸镀层。在无水乙醇溶液中，使HAP在阴极钛合金片上发生均匀的电泳沉积，通过诱导HAP在BG颗粒表面生长的方法，对BG颗粒进行表面包覆，获得了被HAP包覆的BG颗粒，改变了BG颗粒表面的带电特性，使BG和HAP颗粒在无水乙醇中均带上正电荷，从而实现了HAP和BG颗粒在阴极上的共沉积。通过连续改变电泳悬浮液中分散颗粒BG和HAP的浓度比例，采用脉冲直流电源，可在钛合金表面制备BG/HAP梯度涂层。低的沉积电压下倾向于获得致密涂层，而在高的沉积电压下则倾向于获得疏松多孔的涂层，通过提高沉积电压可制备具有孔结构梯度的涂层。钛合金/BG/HAP梯度涂层在大气低温快速烧结（升温速度为50℃/min，烧结温度720℃）得到最大的涂层抗拉结合强度达到26.5 MPa以上。钛合金基体表面的喷砂处理对提高涂层结合强度有重要意义，它不仅能改善涂层的机械结合状态，还能加速钛合金表面的氧化，实现涂层的低温快速烧结。涂层的界面除含玻璃相外，还含有Ti_5O_9、Ca_2SiO_4和$Ca_2Al(Al, Si)_2O_7$，其中的Ti_5O_9可看成为Ti_2O_3和TiO_2的固溶体，即钛合金表面的TiO_2中有部分的Ti^{4+}被基体表面的金属Ti还原成Ti^{3+}，因而使涂层界面的颜色变为黑色；钛合金表面的TiO_2与生物玻璃在界面处形成了含Ti的玻璃中间层，实现了涂层与钛合金表面的化学键结合（图3.9-27）。适当的中间层厚度对涂层结合强度有利，但提高烧结温度和延长烧结时间，将使中间层过厚，尤其是提高烧结温度将促使玻璃中的SiO_2被金属Ti还原，产生气态SiO，导致中间层多孔，会使涂层结合强度大大降低。

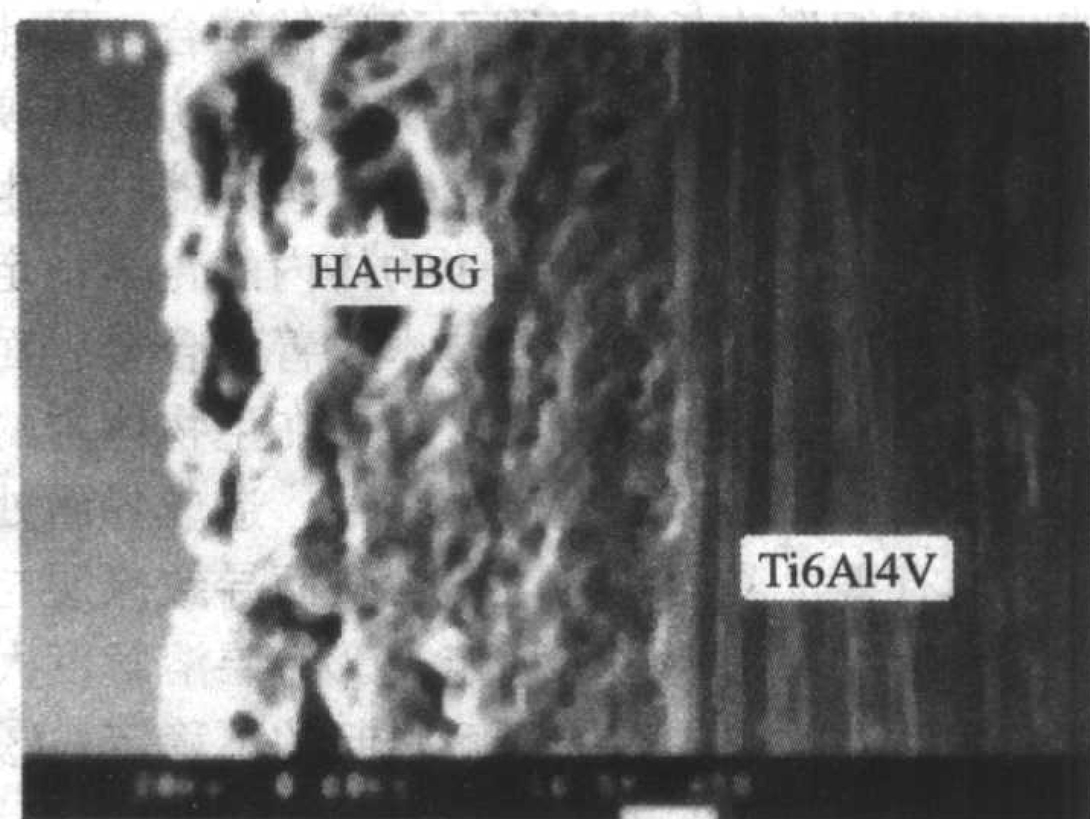


图3.9-27　试样断面形貌
（形成结构梯度）

4.1.2　钙磷涂层的发展方向

（1）改善涂层的稳定性

目前涂层存在的主要问题是涂层与基体的结合强度、稳定性（包括化学稳定性和力学稳定性两个方面）不好，因而导致后期脱落或降解。研究表明用化学方法处理纯钛和钛合金使其表面活化，经模拟体液（SBF）浸泡获得表面钙磷涂层，其结合强度较高。但用此法来改善Ti6A14V的表面生物活性，首先必须解决Ti6A14V表面V离子溶出的问题。其可能的办法有三个方向：其一是研究Ti6A14V表面镀钛技术，如化学或物理气相沉积（CVD、PVD）和渗镀；其二是将Ti6A14V表面净化，去除表层区域的V元素；其三是研究无V、Al的钛合金。化学处理方法目的是活化钛金属表面，在涂层界面间发生化学键结合，使其具有骨结合能力，以提高涂层结合强度。从涂层与基体间的结合方式可把涂层分为物理结合、化学键结合和前两种结合方式的混合。除借助离子束的涂层方法外，高温涂层易在钙磷涂层与钛合金表面产生化学键结合，而低温涂层则难以形成化学键结合。因此，高温的涂层和高温热处理工艺是值得重视的涂层方法，但必须重视在涂层与基体间热膨胀系数匹配的问题。

另一方面，提高涂层的化学稳定性也是十分重要的。因为涂层的脱落并不简单认为由于结合强度低所致，而是由于涂层在人体内生理环境下不稳定造成的。为了提高涂层化学稳定性，要求在钛合金基体和钙磷涂层间引入一层化学性质稳定、致密的中间过渡层，如Si_3N_4、ZrO_2、TiN和生物玻璃等，这些过渡层既可封闭钛合金的表面，防止其与生理组织液接触，又可与基体和钙磷涂层形成牢固的结合。除涂层的化学稳定外，还存在涂层的应力稳定性问题，涂层表面宏观的凸凹纹样同样影响到涂层的受力状态，表面光洁度不利于将宏观的剪切应力部分转化成局部的正压应力，从而有利于涂层在应力下的稳定性。此外，降低中间层的弹性模量，提高其韧性或引入能量吸收机构，也是改善涂层力学稳定性的方向。

（2）重视梯度涂层设计和中间层

涂层的梯度设计包括组成梯度设计和孔结构梯度设计。由于薄膜涂层存在上述不足，因此厚膜涂层受到广泛的重视，但随着涂层厚度的增大，涂层内热应力也随之增大，且内应力分布突变，尤其是在某些高温涂层工艺中，涂层内应力（尤其是张应力）的问题更加严重，易引起涂层开裂，导致组织液渗透，甚至引起涂层脱落。为了降低涂层的内应力，改善内应力分布，因此应采用组成和孔结构梯度设计和低温涂层工艺，然后进行温度可控的涂层热处理，严格控制升降温速率，从而促使涂层内的应力释放和梯度分布，提高涂层的应力稳定性。当然，在热处理的工艺中还应认真探讨高温下中间过渡层与金属基体和钙磷涂层的界面化学反应，使中间层两侧分别产生强的化学键结合，从而提高结合强度，否则，将导致涂层与金属结合强度的降低。目前，实现涂层组成和孔结构梯度的工艺方法有：叠层喷涂法（包括等离子喷涂）和电泳沉积等，其中电泳沉积-烧结法可能是更有前途的方法，通过控制悬浮液浓度的变化及沉积电压，能在同时实现组成和结构的梯度分布，其中孔结构是通过调节电压来控制水解和气泡的生成来实现的。电泳沉积法能满足复杂形状制品表面的涂层问题。此外，重力沉降法也可用于制备梯度涂层，但仅适用于平面状产品。

(3) 适当的涂层厚度和高结晶化

钙磷涂层在生物体中存在溶解吸收过程，因此涂层必须具有适当的厚度以维持足够的寿命。根据等离子喷涂涂层的研究资料表明：钙磷涂层的最佳厚度应为 50 μm 左右，过厚会造成较高的涂层内应力，降低涂层结合强度，但采用梯度涂层技术可缓和涂层内应力，适当提高涂层厚度。另一方面，通过涂层热处理不仅可消除涂层内的残余应力，而且还可提高钙磷涂层的晶相成分和结晶完整度，从而降低涂层的溶解性。

4.2 生物活性陶瓷复合材料

4.2.1 生物活性陶瓷与生物活性陶瓷复合材料

HAP 陶瓷由于其自身即有人体骨组织中主要的无机成分，与人体组织形成骨性结，强度比较高，比其他材料拥有不可比拟的优势，但其相对化学稳定，溶解度很小，降解能力差，只有骨引导作用。而 β-TCP 陶瓷虽具有很好的生物活性和生物降解特性，但强度不高。日本 Hideki Aoki 教授通过调整 $Ca(OH)_2$ 悬浮液和 H_3PO_4 溶液中 Ca 和 P 的起始混合比，控制磷酸溶液的滴加速度、混合液的混合条件、pH 值以及搅拌时间，制备出具有不同 Ca/P 比的 HAP 与 TCP 的沉淀物，复合沉淀物经热处理和烧结得到不同 HAP-TCP 质量分数的复合材料。其中含 30% HAP 和 70% TCP 的试样在 1 150℃烧结，其平均抗弯强度达 155 MPa，优于纯 HAP 和 TCP 陶瓷。研究发现多晶材料的断裂强度与其孔隙率和晶粒大小有关。具有相同晶粒大小的烧结体，断裂强度随着 HAP 含量的变化而变化。一般来说，HAP-TCP 复合陶瓷材料要优于单相陶瓷材料，HAP 的重结晶对 TCP 陶瓷的断裂强度起到增强作用，HAP-TCP 致密复合材料的断裂主要是穿晶断裂，其晶间断裂的程度也大于纯单相陶瓷材料。张兴栋教授认为多孔 HAP/TCP 复合材料中热力学不稳定的 β-TCP 降解提供丰富的钙、磷源进入循环系统，为新骨形成创造物质条件，在降解过程中，多孔 HAP 能保持一定的强度，为高浓度的 Ca、P 提供靶分子，为骨组织的长入、生物活性物质(如骨形态蛋白 BMP) 和细胞的附着提供支架，为 HAP 的沉积和外延生长提供基底。

HAP 是生物活性最好的材料之一，但它与骨质的结合强度只有 45S5 生物活性玻璃的 70%，而 45S5 生物玻璃虽然生物亲和性好、弹性模量低，但抗折强度小，为提高生物材料的综合性能，发展了 HAP/生物活性玻璃复合材料 (apate-bioactive glass composite)，简称 ABC 复合材料。日本光学工业株式会社的持田等将粒径小于 75 μm 的 45SF1/4 (含 SiO_2 46.1%、Na_2O 24.4%、CaO 20.2%、CaF_2 6.7%、P_2O_5 2.5%) 玻璃粉末和 HA 粉末，按质量 1:1 混合，在 100℃干燥后，用 100 MPa 压成长方块，在 960℃加热烧结1 h，再以 100℃/h 退火到室温。这种复合材料浸泡在 37℃的 TBS (trisamin-omethane buffer solution) 溶液中，pH 值调节到 7.3，保持 7~30 天之后，用扫描电镜进行观察和电子探针显微分析，证明在 10~20 μm 表面层主要由 Ca、P 和 F 组成的，表面层为 FAP (氟磷灰石)，次层为富硅层。将 ABC 复合材料植入兔骨中，8 周后取出，测定骨质与 ABC 材料之间的剪切破坏强度，结合强度比 HAP 有明显提高。

生物医用复合材料的增韧不仅要提高 HAP 陶瓷的使用可靠性，而且不能影响材料的生物相容性。目前 HAP 晶须增韧 HAP 复合材料，由于其界面黏结强度较高，HAP 晶须受高温作用的影响，晶须增韧的桥接作用和裂纹偏转效应得不到充分发挥，从而影响到复合材料的增韧效果。HAP-生物玻璃层状复合材料，以 HAP 为基体材料，生物玻璃作为弱层材料，使复合材料中存在弱的界面结合层，当材料受外力作用时，外层 HAP 陶瓷产生裂纹，层间弱层材料使裂纹发生偏转并吸收能量，从而提高复合材料的断裂韧度和使用可靠性。W. Suchanek 等将水热合成的长 100~200 nm、直径 30 nm、Ca/P 为 1.66 的 HAP 纳米晶粒与生物活性玻璃 (46.1% SiO_2、24.4% Na_2O、26.9% CaO 和 2.60% P_2O_5) 粉末交替层叠，并在 1 000℃、30MPa 下保温 30 min，流动氮气保护，热压烧结，制备出 HAP 生物活性玻璃复合材料。研究表明：复合材料的相组成主要为 HAP、钠钙硅酸盐 (来自生物活性玻璃层) 和 β-$NaCaPO_4$。HAP 层和生物活性玻璃层厚约 100 μm，层间有明显的反应层 (约 20 μm 厚)，其中 β-$NaCaPO_4$ 相即为 HAP 与生物活性玻璃化学反应的一种产物。复合材料的断裂方式，由于分层与裂纹偏转，具有明显的非线性断裂特征。β-$NaCaPO_4$ 弱界面的形成对复合材料性能的改善起到重要的作用。生物活性玻璃复合材料不仅具有良好的断裂强度和断裂韧度，而且材料的生物相容性和生物活性没有受到任何影响。

4.2.2 生物活性陶瓷/生物惰性陶瓷复合材料

氧化铝、氧化锆等陶瓷材料具有较高的强度和化学稳定性，但它与生物组织的结合只是一种机械的锁合。生物活性陶瓷具有良好的生物相容性，可以与组织形成牢固的化学键合，但其脆性和低的抗疲劳性能又限制其使用。基于上述情况，以高强度氧化物陶瓷为基材，掺入羟基磷灰石等生物活性陶瓷颗粒的复合陶瓷得以发展，使之在保持氧化物陶瓷优良力学性能的基础上赋予其生物活性；同时利用高技术陶瓷补强技术，在生物活性陶瓷基材中掺入氧化物等颗粒以改善其力学性能，从而形成一类生物陶瓷的复合材料。

(1) HAP/ZrO_2 复合材料

利用 HAP 与 ZrO_2 制备复合材料的目的就是获得具有良好生物相容性、高的力学强度和韧性的生物复合材料。日本大阪工业技术试验所利用 Ca/P 比为 1.67、比表面积 74 m^2/g 的 HAP 粉末和平均粒径为 0.3 μm 的两种部分稳定氧化锆 TZ2Y [含 2% (摩尔分数) Y_2O_3]、TZ3Y [含 3% (摩尔分数) Y_2O_3] 为原料。在 HAP 粉末中添加 10%~50% 体积分数的 $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 粉末，采用热压法在 1 350~1 400℃烧结，制备 HAP/ZrO_2 复合材料。添加 50% TZ3Y 氧化锆，在 1 350~1 400℃烧结的样品，抗折强度为 310 MPa，断裂韧度为 2.6 $MPa \cdot m^{1/2}$；而 1 200℃热压烧结的 HAP 单体材料的抗折强度仅为 180 MPa，断裂韧度为 1.1 $MPa \cdot m^{1/2}$；添加 50% TZ2Y 氧化锆，在1 400℃热压烧结的复合材料，抗折强度达到 400 MPa，断裂韧度为 2.8~3.0 $MPa \cdot m^{1/2}$。同时抗压强度测定表明，单独 HAP 陶瓷材料只有 780 MPa。添加 50% TZ2Y 氧化锆，1 400℃热压烧结的复合材料可达 1 400 MPa，几乎增加了 1 倍。弹性模量也由 HAP 的 107 GPa 增加到 126 GPa。

(2) TCP/ZrO_2 复合材料

ZrO_2 对生物体无毒副作用，且具有高的强度和断裂韧度，部分稳定 ZrO_2 作为骨植入材料的研究已引起人们的注意。TCP 与骨组织具有良好的生物相容性，为提高其力学性能，日本的赤尾和青木秀希等学者对 TCP/ZrO_2 复合材料进行了研究。TCP 粉末与 ZrO_2 粉末 (Z3Y 和 Z6Y) 分别按质量比 9:1、1:1 或 1:2 湿式混合，在 80 MPa 下加压成形，然后在 1 400℃空气中 3 h 烧结成复合材料，其相对密度、抗弯强度随着 ZrO_2 含量的增加而增大。

(3) HAP/纳米 SiC 复合材料

纳米陶瓷复合材料是一种高性能陶瓷材料，实验证明，纳米陶瓷复合材料的室温强度和韧性比单组分材料高 2~5 倍。清华大学将纳米级 SiC [简称 SiC (n)] 与 HAP 复合，对该复合材料的力学性能与显微结构以及增韧机理进行了研究。HAP 采用湿化学法合成，平均粒径 2 μm，纳米 SiC 材料的粒径小于 100 nm，SiC 与 HAP 的混合料冷等静压 (220~

280 MPa）成形，经常压烧结和气氛烧结（900～1 200℃，保温1～10 h），制备SiC（n）HAP复合材料。研究发现，单一纳米SiC（n）复合的HAP不易烧结，易开裂，烧结温度较高时，HAP还易分解。添加烧结助剂MgO，在同样烧结条件下，观察到5%（质量分数）MgO＋5%（质量分数）SiC（n）复合的HAP陶瓷材料呈浅绿半透明，抗弯强度达110 MPa，断裂韧度为2.11 MPa·$m^{1/2}$，抗压强度为718 MPa，比纯HAP陶瓷抗弯强度提高1.6倍，断裂韧度提高2倍，抗压强度提高1.4倍，同生物体硬组织性能相当。纳米SiC粒子在复合材料中主要分散在基体HAP晶粒内部，起钉扎作用，使裂纹尖端与纳米SiC粒子相互作用，导致裂纹偏转，增加了裂纹的长度，起到提高韧性的作用。另外HAP晶粒内由于纳米SiC粒子的存在产生亚晶界，也导致材料强度的进一步提高。

将HAP颗粒掺入氧化物陶瓷，赋予高强度生物惰性氧化物陶瓷以生物活性，可获得高强度的生物活性复合陶瓷材料。由超细羟基磷灰石和氧化物微粉，经球磨混匀、注模成形后，在低于1 250℃温度和约200 MPa压力条件下采用热等静压烧结而成。理想化学配比的纯羟基磷灰石在1 250℃煅烧时会发生分解，若与金属钛与氧化钛混合，其热分解温度会降低到800℃左右。因此采用热等静压烧结以降低烧结温度，避免羟基磷灰石热分解。热等静压烧结制备的羟基磷灰石氧化物复合陶瓷的力学性能与对应的氧化物陶瓷性能接近，但植入体内后与骨的结合强度有很大提高。如含15%羟基磷灰石的二氧化钛复合陶瓷，弯曲强度与断裂韧度分别为252 MPa和（2.9±0.1）MPa·$m^{1/2}$，基本与纯二氧化钛陶瓷相当，但与骨结合的抗剪强度提高至10 MPa，纯二氧化钛陶瓷为6 MPa；含25%羟基磷灰石的氧化铝复合陶瓷，弯曲强度和断裂韧度分别保持为532 MPa和（4.4±0.2）MPa·$m^{1/2}$，但与骨的结合抗剪强度则从纯氧化铝陶瓷的2 MPa提高到6 MPa。与致密羟基磷灰石陶瓷相比，氧化物复合陶瓷的弯曲强度远高于羟基磷灰石，并具有相当高的与骨的结合强度。

4.3　纤维增强生物玻璃复合材料

将彼此交联的直径为50 μm、100 μm或200 μm不锈钢或钛的纤维浸渍于生物玻璃（45S5）熔体中，然后冷却、退火而得到的一种高强度和高韧性的复合材料。当其金属和生物玻璃体积比达到4:6或6:4时，其抗弯强度可提高至340 MPa，纵向延展可达10%。植入体内后能通过表面的生物磷灰石层和骨形成键接。临床上可用作承力的骨替换材料。

碳化硅晶须增强生物活性玻璃陶瓷材料由质量占30%、直径为0.5～1.0 μm、长为20～50 μm的碳化硅晶须和生物活性玻璃陶瓷（50CaO-16P_2O_5-34SiO_2，质量配比）粉料混合均匀后，于氩气氛中热压烧结而成。生物活性玻璃陶瓷赋予该复合材料以生物活性；高强度、高弹性模量和无毒的碳化硅晶须在陶瓷基体中弥散分布，使材料中的裂纹尺寸相对均匀，在应力作用下其扩展发生转向和分支，加上外力作用下碳化硅晶须拔出时产生的拔出效应，使碳化硅增强生物活性玻璃陶瓷的抗弯强度可达460 MPa，断裂韧度可达4.3 MPa·$m^{1/2}$，特别是其韦布尔系数可达24.7，是可靠性最高的生物陶瓷复合材料。其动态疲劳试验研究表明，这种材料在生理环境中受到和人体致密骨抗弯强度相当的应力作用，其寿命可超过50年，是预测寿命最长的生物陶瓷材料。

4.4　医用高分子生物陶瓷复合材料

由医用高分子材料和生物陶瓷复合而成的一类生物医学复合材料。其特点是利用高弹性模量的生物（活性）陶瓷增进高分子材料的刚性和（或）赋予其生物活性，以及利用高分子材料的可塑性增进生物陶瓷的韧性。主要用于骨骼-肌内系统的修复和替换。医用高分子-生物陶瓷复合材料正处于研究阶段，用于临床的为数不多。但这类材料易于模拟自然骨的组成和结构，因此具有很好的应用前景。

4.4.1　生物活性陶瓷-天然高分子复合材料

胶原是机体生命的最根本基质，具有以脯氨酸等中性氨基酸和含有碱性或酸性侧链的氨基酸蛋白质的结构和特性。选用与自然骨有机质更接近的胶原与HAP复合，这样植人材料就能和受骨的骨胶原末端的氨基和羟基相结合，形成具有生物活性的化学结合面，从而发挥其正常的生理功能作用。

清华大学崔福斋教授结合有机模板调制矿化等生物矿化机制，采用自组装方法，以提纯并去抗原的Ⅰ型胶原为模板，在钙-磷盐溶液中调制矿化而获得纳米相羟基磷灰石（35%，2～10 nm）/胶原（NHAC）复合骨替代材料，纳米级羟基磷灰石结晶均匀，沉积于胶原蛋白基质上，具有天然骨的分级结构和多孔结构，矿化相为具有低结晶度的、纳米量级的含有碳酸根的纳米晶羟基磷灰石，与天然骨组织在胶原纤维上矿化成核的微晶有相近的尺寸，其X射线衍射图谱与天然骨基本相同。用这种材料制成的骨植体，表面可提供适宜的环境，促进胶原和矿物的沉积以及成骨细胞的黏附，一旦成骨细胞黏附于种植体表面，随后的骨生长在细胞的调节下进行。该材料除具有优异的生物活性、骨传导性能及高效的骨诱导性外，还是一种生物可降解材料。材料植入骨髓腔后，光学显微镜和扫描电镜观察显示了种植体被吸收，伴随有新骨的沉积。种植体的界面层处于溶解-再沉积不断交替进行的动态过程中，这种快速更新的行为使得该界面层与网状骨有了一定程度的相似性，后者是在骨缺损修复初期形成的，并具有生长迅速、胶原纤维排列紊乱以及处在不断更新和成熟过程中等特点。该材料有助于被机体组织和细胞识别和利用，从而进一步提高了材料的生物相容性、利用度、生物活性和骨创愈合能力。胶原蛋白诱导组织细胞生长的生物学特性以及作为骨组织的天然基质促进了成骨细胞、成软骨细胞的分化，增殖，黏附，成熟，生成类骨质进而矿化。该材料可同时诱发膜内成骨和软骨内成骨两种成骨机制。NHAC复合材料种植体的组织反应与骨重建过程很相似，在种植体表面发生类似松质骨骨小梁上的爬行替代，而在致密种植体内部则形成类似密质骨中的“cutting and filling cone”。这种种植体降解-新骨形成相耦合的方式使得种植体可以进入骨的新陈代谢并最终为自身骨组织所取代。

纤维蛋白胶黏剂由纤维蛋白原和凝血酶组成，从血浆提取凝血酶原，由凝血活酶及$CaCl_2$激活成凝血酶，再制成粉剂。具有良好的生物相容性，完全的生物降解性，无毒，不影响机体的免疫系统，对HAP的结构无影响。纤维蛋白胶黏剂作为HAP颗粒较好的胶黏剂，通过控制纤维蛋白胶黏剂形成的时间，将HAP颗粒加于纤维蛋白网上，使其形成一植入前的聚合物，并通过调节两者的比例和成分，也可形成不同强度和形态的复合材料。

含生物活性物质的复合材料是在生物医学材料中引入活体组织、活体细胞、生长因子等生物活性物质，使得无生命的生物医学材料具有了生命活力，从而促进被损坏的组织康复。如在多孔磷酸钙陶瓷中注入新鲜的脊髓细胞，不仅植人体孔隙中成骨提前，而且成骨均匀，具有应用于大的骨缺损修复的潜力。在多孔磷酸钙陶瓷中混人可诱导骨形成的骨形态发生蛋白，也具有类似于骨髓细胞的作用。骨形态发生蛋白（BMP）的作用是诱导间充质细胞向软骨细胞和成骨细胞分化，随后开始骨形成。其诱导性表现为体内软骨内骨形成；首先是诱导软骨形成，随后发生矿化，并被矿化骨替代。BMP具有两种成骨功能：①增强类成骨细胞的成骨特

性；②通过骨原细胞如骨髓干细胞和胚胎衍生间充质细胞诱导成骨细胞表型的表达。

已经研究出多种磷酸钙基生物陶瓷/骨形态发生蛋白复合材料，包括磷酸三钙/骨形态发生蛋白复合材料、羟基磷灰石陶瓷颗粒/胶原/骨形态发生蛋白复合材料等。为了适合于BMP缓释，绝大多数选用多孔型钙磷陶瓷。如将提纯的BMP溶于盐酸胍中，再将多孔HAP陶瓷颗粒置于盐酸胍溶液中，然后将混合物用去离子水透析以除尽盐酸胍，透析后的混合物在容器中经负压抽干，再经冻干后用环氧乙烷消毒，得到BMP/HAP陶瓷复合材料。HAP陶瓷与BMP混合的质量比为40:1。将所制得的含BMP的多孔HAP陶瓷颗粒植入非骨组织内，可以明显地看见HAP周围和颗粒中的孔隙均有新骨形成。多孔HAP陶瓷起到了BMP缓释载体的作用，并有利于新骨形成。这种材料试用于临床修复骨缺损已取得明显的疗效。

BMP与不同性质的基体材料复合，显示出不同的异位成骨效果。BMP能同时与Ⅰ型胶原和珊瑚转化羟基磷灰石复合。前者表现出的诱导成骨性较后者好。BMP与多孔颗粒状HAP复合后植入非骨部位未见骨分化；而BMP按同样方法与圆盘状多孔HAP复合在非骨部位植入，观察到成骨现象。BMP与非降解的多孔HAP复合，观察到异位骨分化，而其与可降解多孔HAP复合却未观察到骨分化。

将骨生长因子和有生命活性的活性细胞等引入无生命活性的生物材料，是新一代生物材料研究的重要方向和前沿。BMP及其复合材料的研究，为发展骨组织工程和开发具有长寿命的新一代骨替换材料展示出一条崭新的捷径。可以预料，随着基因工程合成BMP及其复合技术的进一步发展，将研究出理想的BMP复合材料，并推广应用于临床。

4.4.2 羟基磷灰石/聚乳酸复合材料

可吸收高分子（resorbable polymer）内固定材料的发明与应用引发了骨内固定领域的一场革命。与传统金属骨内固定材料相比，其突出特点是生物相容性好，术后无需二次手术取出，骨缺损愈合后材料在体内自然降解吸收。当病人由于使用金属固定件后产生持续疼痛而需要取出植入物时，这种可吸收特性显得尤为重要。此外，它还具有应力屏蔽小、不存在因金属腐蚀产生的组织反应、不干扰CT或核磁成像（MRI）等优点。在过去10余年的临床实践中，可吸收高分子材料已成功应用于踝骨折、手足小骨折、软骨折以及膝关节、肘关节和骨-腱-接技复合物（如韧带）等的固定。目前在骨内固定领域应用较多的可吸收高分子主要有聚乙醇酸（Polyglycolic Acid，PGA）、聚乳酸（Polylacticac，PLA）、α-羧基羧酸聚合物及其共聚物或复合物等。其中PGA在体内降解时间短，易诱发炎症反应，临床应用有下降趋势。相反，PLA及其各种异构体在可吸收内固定件中应用越来越普通。但是，纯聚乳酸内固定材料脆性大、骨结合能力较低，而且由于射线可透性还增加了手术控制和术后诊断难度。近年来虽然国内外出现了各种超高分子量聚乳酸及其共聚物报道，其力学性能和降解吸收性能获得一定改善，但骨结合能力仍不理想。因此，目前在聚乳酸中引入骨性结合组分构成骨性成分和聚乳酸复合内固定材料的研究日趋活跃。在这类复合材料中，羟基磷灰石（HAP）/聚乳酸（PLA）复合内固定材料已引起人们的极大兴趣。这类复合材料将羟基磷灰石优异的骨结合能力与聚乳酸的可吸收性和易加工性能结合在一起，因而在理论上可获得各种预期性能的内固定复合材料。

HAP/PLA复合内固定复合材料中HAP有以下功能：①改善材料的骨结合能力；②中和PLA降解过程中产生的小分子酸性物质，减少甚至避免植入体周围组织炎症的发生；③对高分子基体起增强作用；④为骨愈合或修复过程提供优质钙、磷来源；⑤HAP不透X射线，简化了手术控制和术后诊断难度。

20世纪90年代初，De Groot、Verheyen首先开始了HAP/PLA骨折内固定复合材料的研究。较早期的HAP/PLA复合材料主要由低分子量的PLA和HAP颗粒在加热加压下共混制得，强度较低。多种制备因素对复合物的性能产生重要影响，如复合方法、HAP颗粒形状及大小、聚乳酸分子量及其分布、HAP和PLA的混合比及热处理过程参数等。最近几年研究相当活跃，内容涉及该复合材料的制备方法和工艺、机械性能、生物相容性、界面组织结构、生物降解行为等方面。20世纪90年代开始，李世普教授开展了HAP/PLA骨折内固定复合材料的研究。将生物可吸收高分子材料聚乳酸与生物活性无机材料羟基磷灰石（PLA/HAP）复合，采用特殊的复合工艺，将HAP微粉（粒径约为120~300 nm）在PLA基体中呈单颗粒分散，获得均相复合体（图3.9-28），并采用直接热压成形技术，减少PLA分子量的衰减，保证了复合材料的强度和性能。制备具有固定与骨诱导双重作用的可生物吸收的内固定件，抗弯强度达到110~150 MPa，弯曲模量为1~5 GPa，满足松质骨骨折正常愈合要求。研究表明，PLA/HAP材料较PLA材料体外降解强度衰减缓慢，植入体内6~8周，上述各项力学性能指标下降50%以内。具有优良的生物相容性、生物可吸收性和一定的骨结合能力；长期植入体内不会产生对机体不利的影响，可以通过普通X射线显影。目前HAP/PLA复合材料制备的骨内固定件（包括螺钉和骨板等）（图3.9-29）已在国内医院应用，取得很好的临床效果。HAP/PLA复合材料具有很好的生物相容性和骨结合能力，而骨结合能力这一特点是PLA（包括自增强PLA、SR-PLA）等骨折内固定材料所没有的。此外，HAP/PLA复合材料对X射线显影，与纯PLA材料相比，其力学性能和降解吸收性能均有不同程度的改善。由此可见HAP/PLA复合材料复合内固定材料是一类性能先进的骨替代材料，将HAP优异的骨结合能力与聚乳酸的可吸收性和易加工性能结合在一起，代表着内固定材料的发展方向。

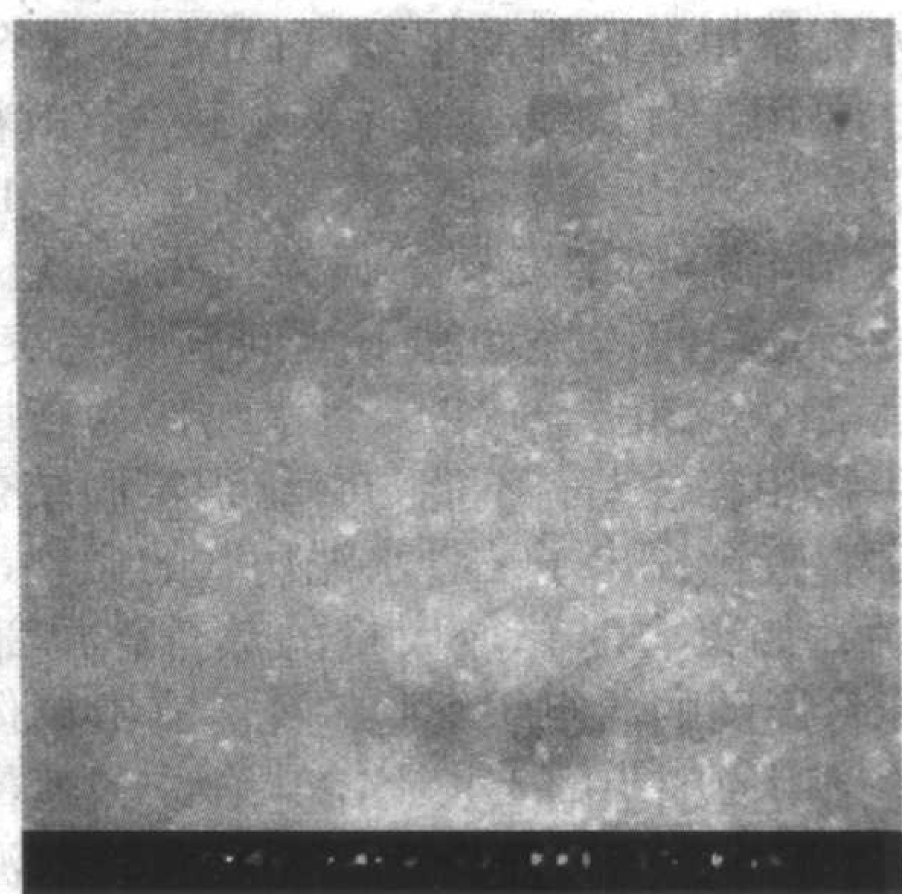
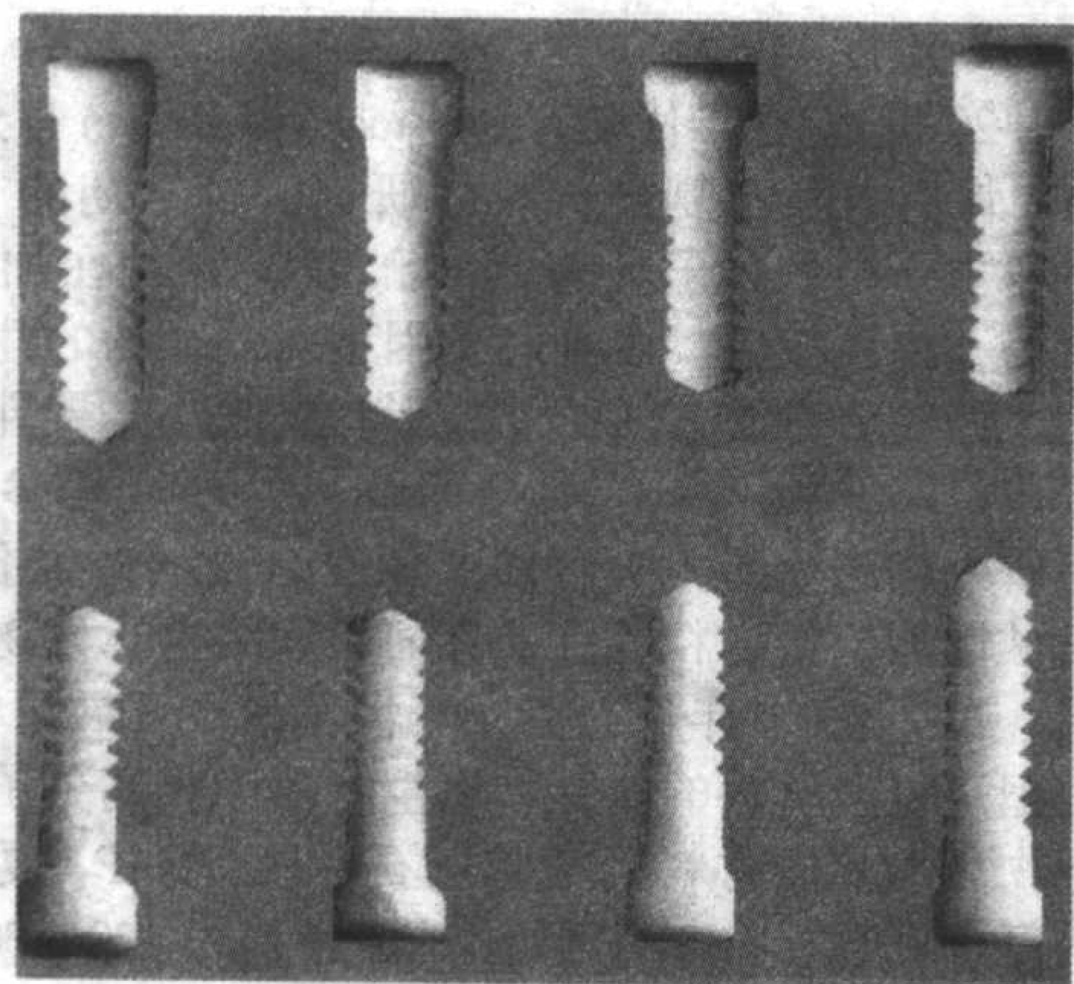


图3.9-28 HAP分散在PLA中的SEM照片

目前HAP/PLA复合材料已扩展到骨组织工程领域。但当这类复合材料暴露于生理环境，未等材料完全降解而易于过早地丧失其机械强度，阻碍了材料临床应用的进程。实验表明，HAP/PLA复合内固定材料在生理环境中的强度损失行为主要发生于HAP和PLA材料两相界面，进一步分析发现，这是由于在HAP和PLA两相界面缺乏有效结合和粘接所致。在HAP/PLA复合材料中，以颗粒通过三维弥散增强PLA基体可以改善材料的一些力学性能。但是HAP颗粒与PLA基体间的结合主要是物理结合，界面结合不牢。当材料暴露于生理环境，其降解行为仍遵循“双态降解”机理，虽然HAP的加入在总体上可减慢材料的降解速


(a) 骨螺钉

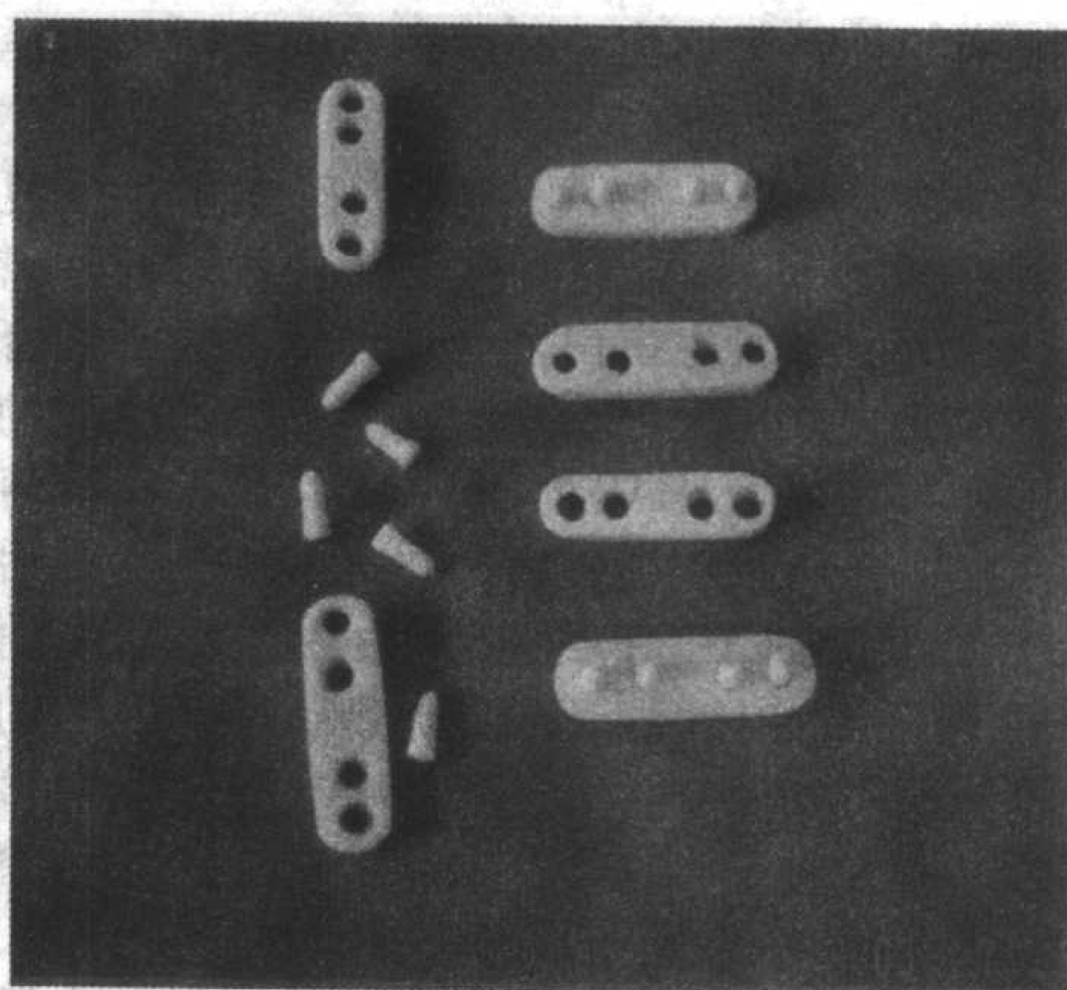

(b) 人工骨板

图 3.9-29 HAP/PLA 复合材料

度，但在材料内部，降解优先发生于 HAP 和 PLA 两相材料界面，随着降解的进行，首先在材料界面出现了间隙。由于 HAP 颗粒在 PLA 中呈弥散分布，因此这种界面间隙充满整个材料基体，以至于未等材料完全降解而过早地丧失其机械强度。此外，HAP 的羟基对基体的自催化作用及 HAP 颗粒吸附的微量水分子有可能进一步加剧上述过程。因此，如何强化 HAP 和 PLA 的界面结合，使两者形成化学键合，是制备高性能 HAP/PLA 复合内固定材料的核心和关键所在。

武汉理工大学将 PLA 溶解于三氯甲烷中，按一定的比例加入 β-TCP 粉末，超声分散成悬浮液，在玻璃片上铺展，常温和真空下干燥，制备了具有良好的生物相容性和生物可吸收性，骨结合能力、降解时间可调，膜厚 70～100μm 的 PLA/β-TCP 复合材料薄膜，可用于牙周组织再生的引导。引导性组织再生是一个新的生物学概念，目前，其治疗范围已涉及到穿透性骨缺损、管状骨缺损等的修复。

4.4.3 HA/PMMA 复合材料

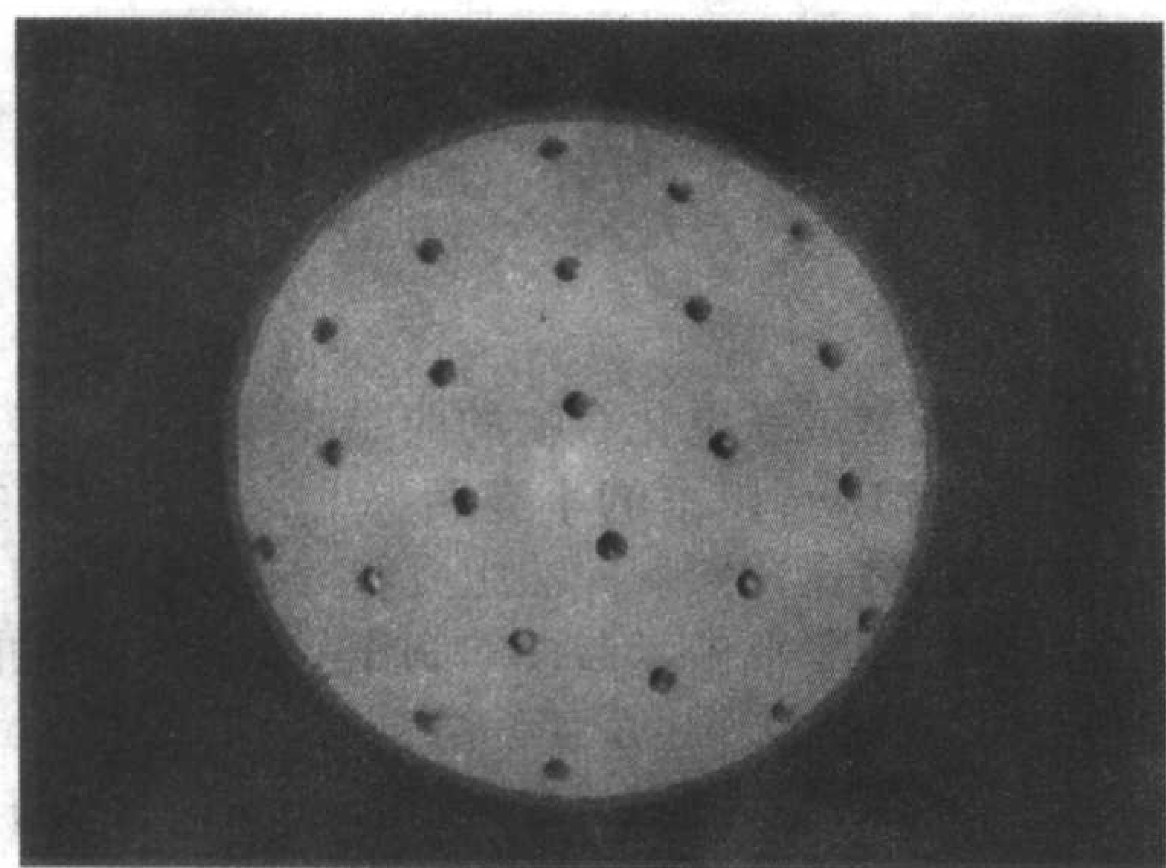
有机骨水泥聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）迄今已应用 30 余年，目前主要用于骨缺损、骨折及人工关节的粘接固定及齿科修复（假牙、牙托、齿科填胶黏剂等）。PMMA 的应用对降低人工关节的松动率发挥了很大作用，但长期随访表明，PMMA 固定的髋假体松动和下沉问题日趋突出，5～10 年松动率高达 24%～30%。PMMA 骨水泥作为充填材料和固定假体由于生物相容性差，不能与骨组织牢固结合，因此易松动。一些学者甚至提出了“骨水泥病”的概念，认为骨水泥的固有特性，如聚合时释放大量的热量，局部温度可达 80℃左右，能将周围的活组织细胞杀死。有毒单体的释放和 PMMA 碎屑的作用使细胞的生长、DNA 合成和糖代谢受到抑制而使 PMMA 骨水泥具有细胞毒性。PMMA 骨水泥还可引起过敏、局部组织抗感染能力降低、致肿瘤等一系列不良反应。为了提高 PMMA 的生物和力学性能，近年来已有将具有生物活性的无机颗粒或纤维增强的高分子骨黏结剂（PMMA）的报道，提高了 PMMA 的生物相容性，但仍然不够满意，且其机械强度的快速减退是一大不足。

李世普教授等采取本体聚合合成聚甲基丙烯酸甲酯，将生物活性陶瓷 HAP 粉末（经 75μm 过筛）、甲基丙烯酸甲酯单体（MMA）液剂、MMA 粉剂，按一定比例混合，进行充分搅拌，形成含 HAP 的 PMMA 的复合预聚体，然后用偶联剂处理玻璃纤维并与 PMMA/HAP 进行复合，制得 PMMA/HAP-GF 复合材料，通常含纤维 2%～6%、HAP5%～10%，与单纯 PMMA 骨水泥比较，其抗拉强度和弹性模量可分别提高 50% 和 40%，抗疲劳和蠕变性能也大大提高，同时可使 PMMA 骨水泥的聚合温度降低 10℃。该材料加工容易，具有优良的生物相容性、力学强度高、性能稳定和成形简单等特点，能促进成骨、改善骨水泥与骨界面结合，是一种理想的体内植入材料，在骨外科修复中具有很好的应用前景。

人体颅骨是人体用作防护的重要部位，它起着支撑和保护脑组织的作用，并能有效地抵制来自外界的打击。目前用于颅骨缺损修复用的材料有金属材料、高分子材料、纤维增强复合材料。金属材料热导率高，成形加工困难。由于人的头皮组织很薄，用金属或合金材料进行颅骨缺损修补后，病人头部对外界温差反应变得非常敏感，使病人有不适的感觉，而且长期温差变化也损伤病人脑组织。国内大量采用的是有机玻璃材料，在钻引流孔时易产生微裂纹和裂缝，造成应力集中，材料力学性能下降，手术后病人头部修补区承受外界压力和冲击力的能力很差。受到第二次意外打击时，有机玻璃易碎，且尖锐的碎片会刺伤脑组织。PMMA/HAP-GF 复合材料的强度和刚度高于人体颅骨和有机玻璃材料，热导率低，并按照病人的实际需要调整玻璃纤维的含量及排列形式。人工颅骨成形后按 10 mm 左右的间距钻直径为 3 mm 的引流孔，经封闭加工，可制得颅骨缺损修补用生物复合材料（图 3.9-30），在手术过程中根据病人头部创面的形状大小，随时剪裁和塑型，这样有效地缩短了手术的时间，减少了病人的痛苦。适合于颅骨缺损的修复，术后不影响头发生长，无异物感和压迫感，已临床应用上千例。

4.4.4 生物玻璃/生物高分子复合材料

A-W 生物玻璃陶瓷能够在玻璃中析出氧氟磷灰石和针状 β-硅灰石晶相的微晶玻璃，具有良好的生物亲和性和强度，植入动物体后，可与骨组织形成牢固的化学键合。小久保正等将平均粒径为 5.06 μm 的 A-W 玻璃陶瓷颗粒与高密度聚乙烯混合，制备出含 10%～40% A-W 玻璃体积分数的复合材料。材料的弹性模量最高可达 2.84 GPa，随着 A-W 颗粒的增加，复合材料的维氏硬度和弹性模量也增加，但材料的断裂形变和抗拉强度却降低。当 A-W 为 30% 时，复合材料仍具有 14.68 MPa 的强度，并且继续增加 A-W 的掺量对复合材料的抗拉强度影响不大，A-W 含量在 40% 时，复合材料仍有相当的延展性。这是由于 A-W 颗粒和聚乙烯之间的界面形成的是一种机械结合。体外试验发现，复合材料在模拟体液中，其表面可形成磷灰石层，通过调整 A-W 的掺入量，控制复合材料的力学性能和生物活性，可使其具有很好的临床应用前景。


(a) 颅盖骨


(b) 手术后

图 3.9-30 PMMA/HAP-GF 复合材料

生物玻璃增强高密度聚乙烯复合材料具有与 HAP 颗粒、A-W 颗粒增强高密度聚乙烯复合材料相似的力学性能和生物学性能。随着生物玻璃掺量的增加，复合材料的弹性模量增加，而抗拉强度与断裂形变减小。J. Huang 等利用薄膜 X 射线衍射、红外光谱等手段对该系统复合材料的组成与模拟体液（SBF）的表面反应进行研究。研究表明，复合材料的密度随着生物玻璃的掺加量增加而得到提高。在模拟体液中，复合材料表面的 Si—O 基团、CH_2 基团随着材料浸入时间的延长，逐步被 C—O 和 P—O 基团取代，在复合材料表面形成了含碳磷灰石层。

人工材料越接近于人体组织，越容易为人体所接受。生物医学复合材料结构和性质的多样性，为研制仿生的生物医学材料展示了广阔的前景。随着对人体自身组成部分认识的深化和生物技术的发展，人类已开始在分子水平上通过蛋白质、组成细胞的物质、细胞外基质和活体细胞等去构建人体组织和器官，这将是又一代崭新的生物医学复合材料，也是本世纪生物材料的主要发展方向。

编写：李世普（武汉理工大学）
戴红莲（武汉理工大学）

第 10 章　铁电压电薄膜

近二十多年来，随着材料制备科学的发展和薄膜形成技术的完善，成功地生长出厚度为 0.1 μm 到几微米的多种薄膜形态的铁电、压电材料。它们不但保持了和块体陶瓷材料相近的电、光、热、力学等各种性能及其相互耦合或转换的特性，而且由于是薄膜，还可以与微电子集成技术相兼容，因而适应了电子器件微小型化、多功能化和集成化的发展，出现了一大批新颖的铁电、压电、电子和光学器件。如利用锆钛酸铅（PZT）和钽酸锶铋（SBT）薄膜极化转向特性的非易失性铁电随机存取存储器（FRAM）；利用 PZT 系和钛酸锶钡（BST）系薄膜热释电特性的非致冷型红外探测器；利用锆酸铅镧（PLZT）薄膜电光效应的光波导开关器件；利用铁电薄膜的压电效应的微电子机械系统（MEMS）器件；以及利用 BST 薄膜的高介电系数特性的动态存储器（DRAM）和微波通信系统灵巧型器件等。由此同时，产生了一门铁电学与半导体学交叉的新兴学科——集成铁电学，使集成化的概念和领域不仅仅限于传统的硅和砷化镓半导体材料，大大拓展了铁电、压电材料的应用领域。铁电压电薄膜成为当今高新技术研究的前沿和热点之一。

下面简要介绍铁电压电薄膜材料的制备科学技术，特性及其应用。

1　铁电薄膜制备

按形成薄膜的机制不同，铁电、压电薄膜的制备大体可分为物理方法和化学方法两大类。物理方法主要包括真空蒸发、溅射（直流、射频或离子束溅射）、脉冲激光沉积和分子束外延等；化学方法主要包括以金属有机分解（MOD）和溶胶-凝胶（Sol-Gel）为代表的化学溶液沉积（CSD）法和以金属有机化学气相沉积为代表的 MOCVD 法。每种方法都有自身的长处和短处。在这些方法中，以物理方法中的射频（磁控）溅射和化学方法的 CSD、MOCVD 法制备铁电薄膜最为成功，已经用于商品化器件制造。

用磁控溅射法制膜时，可以使用相应的陶瓷靶材，也可以使用高纯金属靶材或多元合金靶材，通过氧气气氛反应溅射制得所要求的铁电压电薄膜。适当控制溅射工艺参数，能制备出大面积、高质量的 PZT，SBT 和 BST 等薄膜。如磁控溅射 PZT 薄膜，已批量制备应用于铁电非易失性铁电随机存取存储器（FRAM）。

Sol-Gel 法是将薄膜各组元的醇盐或其他有机盐溶解于某种溶剂中反应产生复醇盐，然后加入水和催化剂水解，并依次转换成溶胶和凝胶，通过甩胶或提拉在衬底上形成薄膜，经过干燥和退火处理，形成所需要的铁电薄膜。该方法能够精确控制薄膜的化学式量比和掺杂，易于获得分子水平均匀的薄膜，适宜于批量生产大面积薄膜，设备简单，成本低，可与半导体工艺技术兼容。缺点是膜的致密性较差，在器件制作中，台阶覆盖性较差。但此法已成功用于 FRAM 器件的 PZT、SBT 薄膜，MEMS 用的 PZT、PLZT 等薄膜以及电光波导开关用 PLZT 薄膜的制备。

MOCVD 法是将反应气体和气化的金属有机物前驱体溶液通过反应室，经过热分解在加热的衬底上形成薄膜，也可以用微波增强或电子回旋共振增强技术以实现快速生长。MOCVD 可制备大面积薄膜，能精确控制薄膜的化学组分和结构，比较适合于铁电薄膜的商业生产，但 MO 源的选择、传输以及环境污染等尚在进一步改进中。另一种所谓液体源先按组分配制成铁电化合物的前驱体液体源，经过高频超声作用，形成 1 μm 以下的小雾滴，沉积在旋转的衬底上，经热处理形成致密薄膜。此法组分容易控制，均匀性和台阶覆盖性好，适用于亚微米器件的制作。但液体源的配制和雾化器的设计是两个关键问题。

铁电薄膜是依附于一定的衬底材料上生长的，衬底材料影响铁电薄膜结晶结构和性能。除了衬底材料的晶格参数和膨胀系数与所要沉积的铁电薄膜的相关参数尽可能匹配外，还应考虑衬底的导电性、物化稳定性、与铁电薄膜的黏着性以及与膜所形成的应力等情况。因此研究不同的成膜工艺技术和条件，设法在相应衬底上生长多晶、定向薄膜（即铁电薄膜的某一结晶轴沿着一定方向生长）以及外延薄膜是铁电薄膜制备和研究的关键所在，特别是定向或外延生长的铁电薄膜是新的集成化功能器件制作的首要要求。硅片是制备适合于集成铁电器件的主要衬底材料。在 Si 片往往先热生长一层 SiO_2 膜，然后再溅射 Ti/Pt 等薄膜，Ti 膜是为了提高铁电薄膜与衬底的附着力，Pt 层是（111）取向，作为导电电极。现在用这类衬底，控制一定的工艺条件，已可生长出高度定向的 PZT 薄膜。为制作更小、更薄的电子和光学器件，在硅衬底上外延生长铁电薄膜是至关重要的，因为外延膜的泄漏电流和光散射比多晶膜要小得多。但是在硅衬底上生长外延铁电氧化物薄膜有一定难度。因为硅的表面容易被氧化物薄膜中的氧或者大气环境中的氧所氧化形成非晶二氧化硅。在非晶二氧化硅上不能获得外延氧化物铁电薄膜的连续结晶生长；同时，氧化物薄膜中的大多数阳离子容易扩散到硅衬底上，或与之反应。由于扩散形成的第二相，扰乱了硅的结晶性。因此，人们发展了阻挡技术，以获得铁电薄膜在硅衬底上外延生长。比较成功的阻挡层材料有 $SrTiO_3$、CeO_2、MgO 以及钇稳定氧化锆（YSZ）等薄膜。

2　铁电薄膜材料

自 20 世纪 60 年代中用电子束蒸发技术制备出 $BaTiO_3$ 薄膜开始，至今已用各种物理方法和化学方法制备出 $BaTiO_3$ 系、PZT 系、铌酸盐以及铋层状结构系等种种铁电薄膜。这些以含氧八面体的重要铁电薄膜，在结构中都有一个相应的金属阳离子处于氧八面体内。高于铁电-顺电相变温度时，晶格结构对称，没有自发极化，处于顺电态；低于相变温度时，由于晶格畸变，产生净极化（即自发极化）。这种晶格畸变，是一种合作现象，使邻近原胞在一个区域内有同样的畸变。这个区域就是所谓的铁电电畴。在外场（包括电场、力场或温度）作用下，造成畴壁运动，或新畴的成核和生长，于是净极化发生了变化，从而产生电、机、光、热、声等效应以及它们间的互相耦合或转换特性，可以制作成种种微型电学、光学器件，在民用和军用得到应用。

由于丰富的块体铁电陶瓷材料制备、性能和应用研究的基础，锆钛酸铅 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$（即 PZT）薄膜是研究得最为广泛、最为深入的铁电薄膜。PZT 薄膜的性能随着 Zr/Ti 比的不同、掺杂元素的不同以及制备技术和条件的不同而变化，其电性能大致的数值范围为：剩余极化 20 ~ 50 $\mu C/cm^2$，比介电系数 400 ~ 1 000，矫顽场强因受衬底受夹影响比块体陶瓷大，约 60 ~ 100 kV/cm。压电系数 d_{31} 因测量技术不同，分散性较大，约 -30 C/N 左右，为块体 PZT 陶瓷的 40%。利

性存储器的新品种，即 FRAM，并且已经商品化。利用 PZT 铁电薄膜的热释电和压电性，正在着力于红外探测器的商品化应用以及压电微电子机械系统（PMEMS）的开发应用。

改性的 PZT 系薄膜，特别是 La 掺杂即 PLZT 薄膜，由于块体 PLZT 陶瓷的优良电光特性研究的基础，保持了一次电光效应、二次电光效应以及光存储等特性，而且有更低的工作电压和更小的传输损耗，正在被发展于光通讯应用的薄膜光开关和波导器件。除 PLZT 电光薄膜外，正在研究和发展的还有 $KTa_xNb_{1-x}O_3$（KTN）、$LiNbO_3$、$LiTaO_3$、$BaTiO_3$、$Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$（SBN）等薄膜。

高介电系数是铁电体的特征之一，是大容量电容器的重要介质材料。其中以钛酸钡（$BaTiO_3$）和钛酸锶（$SrTiO_3$）按不同配比而形成的钛酸锶钡（Ba_xSr_{1-x}）TiO_3（即 BST）薄膜也是被研究得较多的一种高介电材料，是高密度动态存储器（DRAM）唯一合适的高介电材料。通过 Ba/Sr 比组分调节和掺杂，使其相变温度在室温以下，利用其顺电态的高介电系数（100～400）、低介质损耗（<0.01）和高的耐电强度（<4 MV/cm）特性，在 DRAM、微波通讯器件有重要的应用。BST 薄膜还有介电系数能随偏置电场变化的特性，因此也是非致冷焦平面成像器件和变容二极管的重要材料。

由于 PZT 薄膜作为 FRAM 应用时，铁电开关疲劳曾经是一个致命的缺点。所谓开关疲劳是指铁电体在电场作用下多次极化反复转向过程中，净极化量愈来愈小，无法完成存储信息的读出和写入。为改善铁电薄膜疲劳问题，科学家在电极材料选择和铁电材料研究中做了大量工作，在 20 世纪 90 年代终于制备出几乎没有疲劳的铁电薄膜，其中以 $SrBi_2Ta_2O_9$（钽酸锶铋，SBT）为代表的铋层状结构的铁电薄膜。这一类材料的通式为 $A_{m-1}Bi_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_{3m+3}$，典型的配方为 $m=2$，A = Sr 或 Ca。调节 x 值和掺杂，以及用适当的成膜工艺，SBT 能经受 10^{12} 次开关后，其剩余极化几乎不变，所以被称为几乎没有疲劳的铁电材料。其实这一材料早在 20 世纪五六十年代已有人做了陶瓷合成烧结研究，但未对其电学性能和薄膜沉积进行研究。表 3.10-1 列出了 PZT 和 SBT 薄膜性能比较。尽管 SBT 的可转向极化 $2P_r$ 比 PZT 小，成膜温度比 PZT 高，但这两类材料都已用于商业 FRAM 制造。

表 3.10-1　PZT 系和 SBT 系薄膜比较

项　目	PZT 系	SBT 系
晶体结构	ABO_3 钙钛矿型	Bi 层状结构
成膜温度/℃	550～650	700～800
开关极化 $2P_r/\mu C\cdot cm^{-2}$	40～60	10～25
矫顽场强 $E_c/kV\cdot cm^{-1}$	50～70	30～50
掺杂	Sr，Ca，La，Nb，Bi	Nb
介电系数 ε	0～1 500	200～300
居里温度/℃	约 400	约 300
耐疲劳性	差，(要有氧化物电极改进)	好
环境问题	铅毒害	几乎不存在

3　铁电压电薄膜特性及其应用

铁电薄膜在当代电子器件、光学器件和 MEMS 技术中的地位愈来愈受到重视，表 3.10-2 列出了按铁电薄膜的特性在电子和光电子领域已经应用和可能应用的器件。

表 3.10-2　铁电、压电薄膜特性及其应用

特　性	主要应用	薄膜材料系列
铁电极化转向特性	铁电随机存取存储器（FRAM），金属-铁电-半导体场效应晶体管（MFSFET），铁电光盘	PZT，SBT，$Bi_4Ti_3O_{12}$，PLZT
热释电性	非致冷热释电红外探测器及阵列、红外焦平成像器件	PZT，PLZT，$PbTiO_3$，SBN，(PbSc) TiO_3，BST
高介电性	动态随机存取存储器（DRAM），射频和微波通讯中的傍路电容器，去耦电容器，移相器电调谐器，MEMS	BST，(Pb，Sr) TiO_3，PLZT
压电性	表面声波（SAW）器件、压电微电子机械系统 PMEMS（包括各种驱动器、传感器、微波开关）	ZnO，AlN，PZT，$Bi_4Ti_3O_{12}$
电光效应	光开关、光波导、光存储与显示	PLZT，PZT，$BaTiO_3$，KTN，$LiNbO_3$，$LaTiO_3$

下面分别介绍利用表 3.10-2 中特性的一些主要应用。

3.1　铁电薄膜的极化转向及其应用

铁电体的基本特征可以用极化强度和电场强度关系的电滞回线来描述（图 3.10-1）。足够大的电场，可以改变其极化方向；而当去除电场后，这一极化状态仍能永久保持，称为剩余极化，如图 3.10-1 中的 A 点或 B 点。因此它类似于磁性材料，有两个记忆状态——“0”和“1”。早在计算机出现后不久，研究者认为铁电体的这种电学上双稳态特性可以用于构筑非易失性数字存储器，即使断电，所存储的信息仍能保持，不会掉失。而且铁电存储器的数据存取速度由电畴转向时间决定，也没有电流流过铁电体内，所以几乎不消耗功率。因此与磁性存储器相比，有存取速度快和功耗低的突出优点。但当时采用块体铁电陶瓷实验，至少需要 100 V 的电压才能使极化转向（开关），而且由于材料性能的局限，转向阈值电压不稳定，耐开关“疲劳”差，存储器列阵间还会发生干扰脉冲现象。直到 20 世纪 80 年代，铁电薄膜制备技术的进展和完善，以及电极材料和新的铁电薄膜材料的研究和进展，上述缺点终于被克服，实现了铁电薄膜和半导体集成电路集成，产生了能在 3～5 V 甚至更低电压下工作的新一代铁电非易失性存储器，并且投入商业应用。

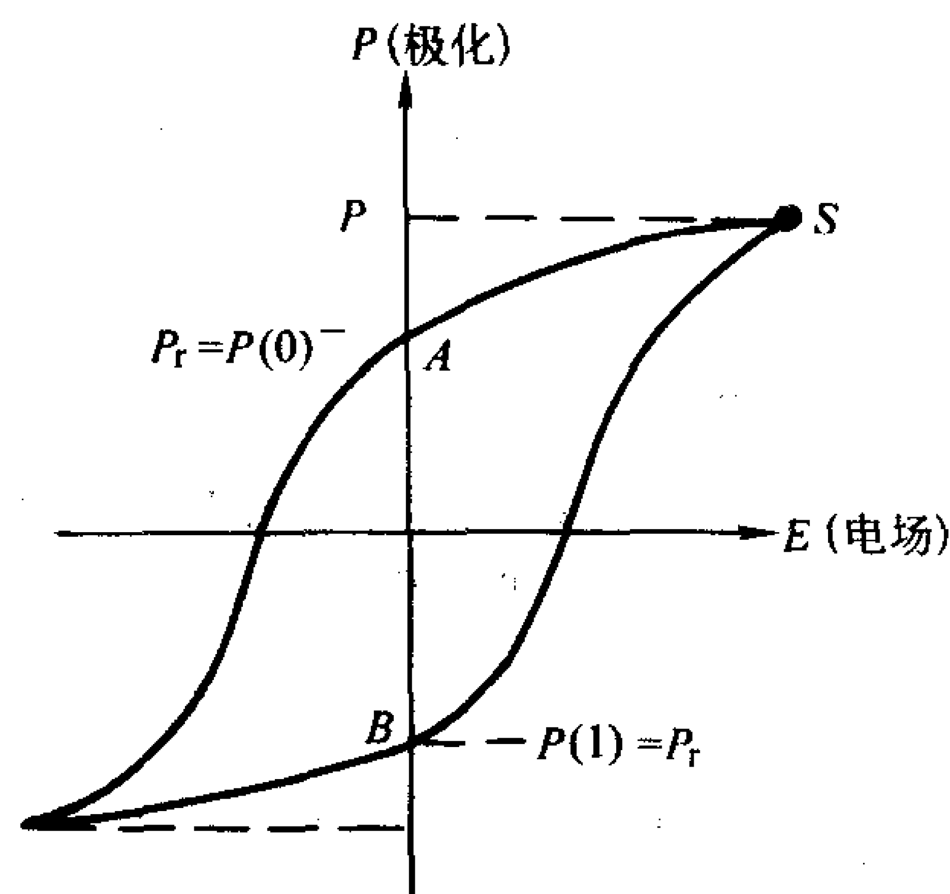


图 3.10-1　铁电电滞回线

FRAM有两种结构。一种是采用两个晶体管和两个铁电电容器，即2T/2C结构（见图3.10-2a）。两个铁电电容器和两个晶体管集成，成为一个存储单元，写入数据时，通过PL（板线）使每一铁电容处于相反的极化方向上（图3.10-1电滞回线上的A和B点）成为“0”或“1”态。读出时，把铁电电容器极化到某一方向（如图3.10-1中“S”），则逻辑“1”电容器的极化被转向，有相对大的电荷流入BL位线，而逻辑“0”电容器的极化没有被转向，输出相对较小。接在BL和$\overline{BL}$上的读出放大器测出从两个单元中输出的电荷量之差，完成了“1”的读出。反之，把铁电电容器极化到另一方向，则可读出“0”。另一种是1T/1C结构（图3.10-2b）。这种结构类似于标准的DRAM或EEPROM，只用一个铁电电容器和一个晶体管（1T/1C）。读出时，把电容器极化，输出的电荷与一个参考单元或另一个固定电平相比较，确定了储存在单元是“1”或“0”。和DRAM一样，FRAM的这两种结构读出是破坏性的，即读出时改变了储存元件的状态，所以需要有一再生（或复位）电路。2T/2C结构需要两个铁电元件、两个取出器件和两条位线，进一步提高存储器的密度受到限制，因此只适用于低密度FRAM。现在高密度FRAM都采用1T/1C结构，芯片尺寸缩小至接近于半导体快闪（FLASH）存储器。由于这种铁电存储器在写入和读出时都要进行正向、反向的极化反转，极化多次交替转向会造成铁电薄膜的疲劳而使存储器失效。因此人们一方面从材料改性、新材料研究以及影响疲劳的电极材料等进行大量研究，初步解决了铁电存储器的疲劳问题；另一方面从存储器原理和结构上，研究了另一类非易失性铁电存储器，即金属-铁电-半导体场效应晶体管（MFSFET）结构，用F（铁电薄膜）替代MOS管中的栅极二氧化硅层，利用铁电薄膜的极化变化来调节场效应晶体管的沟道电流。它的读出方法为非破坏性的，克服了引起疲劳的“破坏性读出”问题。由于铁电薄膜和半导体的接触界面反应和界面陷阱等问题，至今尚在实验室研究阶段。

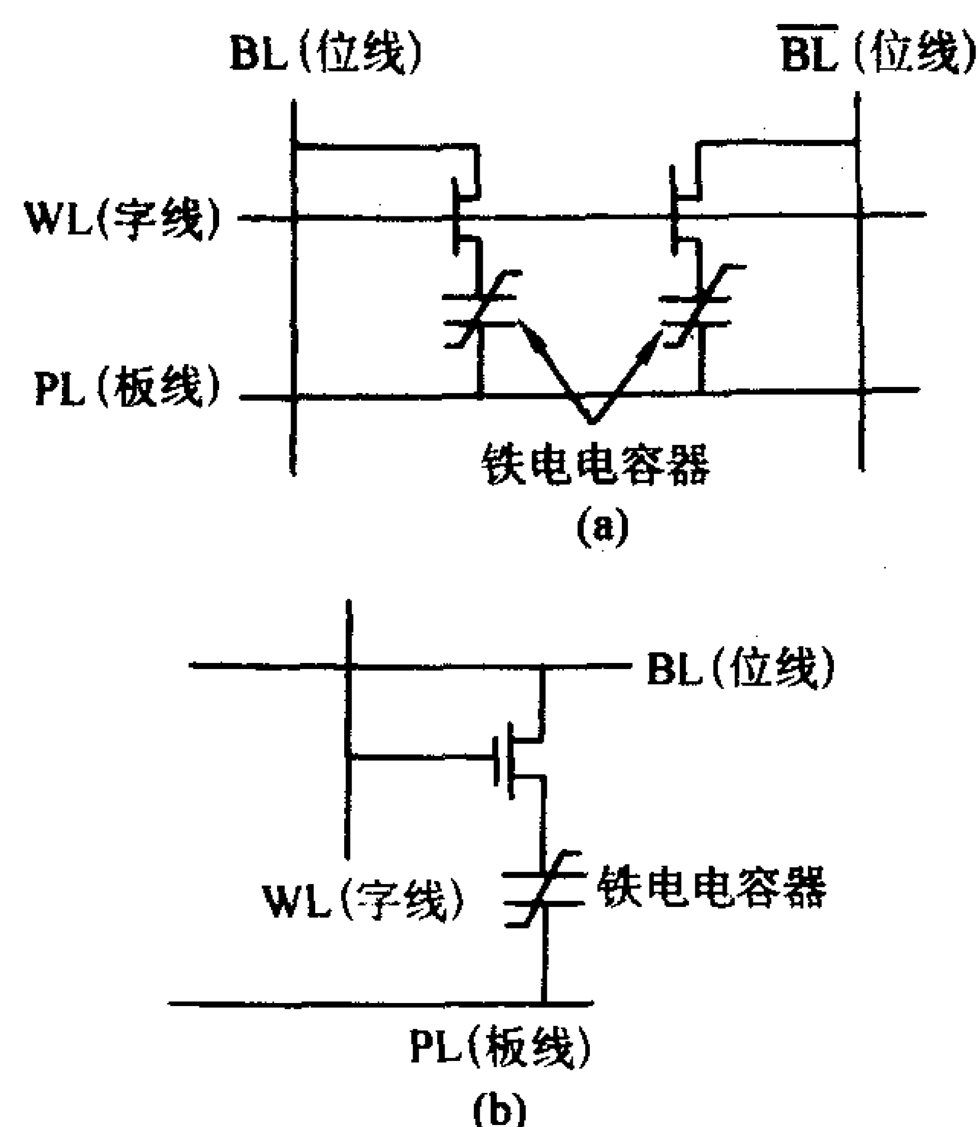


图3.10-2 FRAM的单个存储单元

图3.10-3是FRAM单元结构典型剖面图。铁电薄膜作为存储电容器介质集成在标准的CMOS上。先在CMOS上制作铁电电容器的底电极，它可以用Pt/Ti金属电极，也可以用氧化物导电薄膜（如RuO_2等）；然后用溅射或Sol-Gel或MOCVD等技术生长厚度为0.1~0.2 μm的铁电薄膜，再沉积上电极，最后通过刻蚀图形、引线等工艺，形成FRAM。现在的FRAM产品中，主要采用两类铁电薄膜：一类是钙钛矿结构PZT；另一类是铋系层状结构SBT。

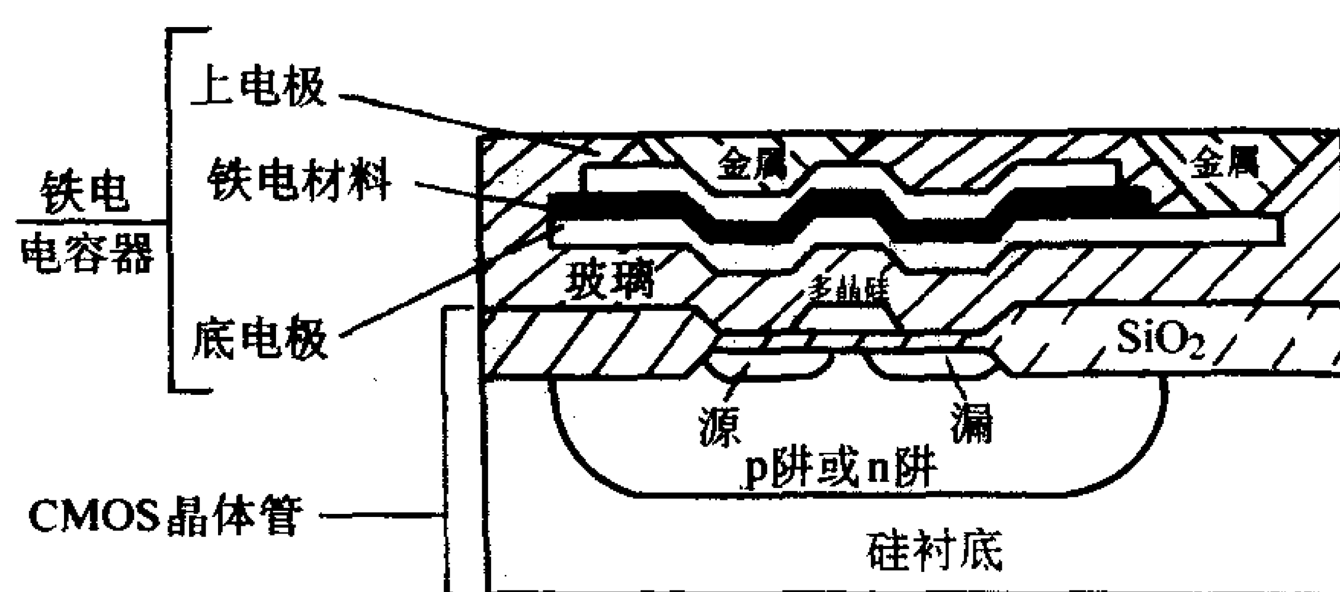


图3.10-3 FRAM单元结构剖面图

FRAM具有静态随机存储器（SRAM）的高速特点、动态随机存储器（DRAM）的高密度特点和只读存储器（ROM）的非易失性特点，而且它的数据传递之快、可重写次数之多，是目前任何一种非易失性存储器所达不到的。表3.10-3综合了FRAM和现有半导体非易失性存储器的性能比较。

表3.10-3 非易失性存储器比较

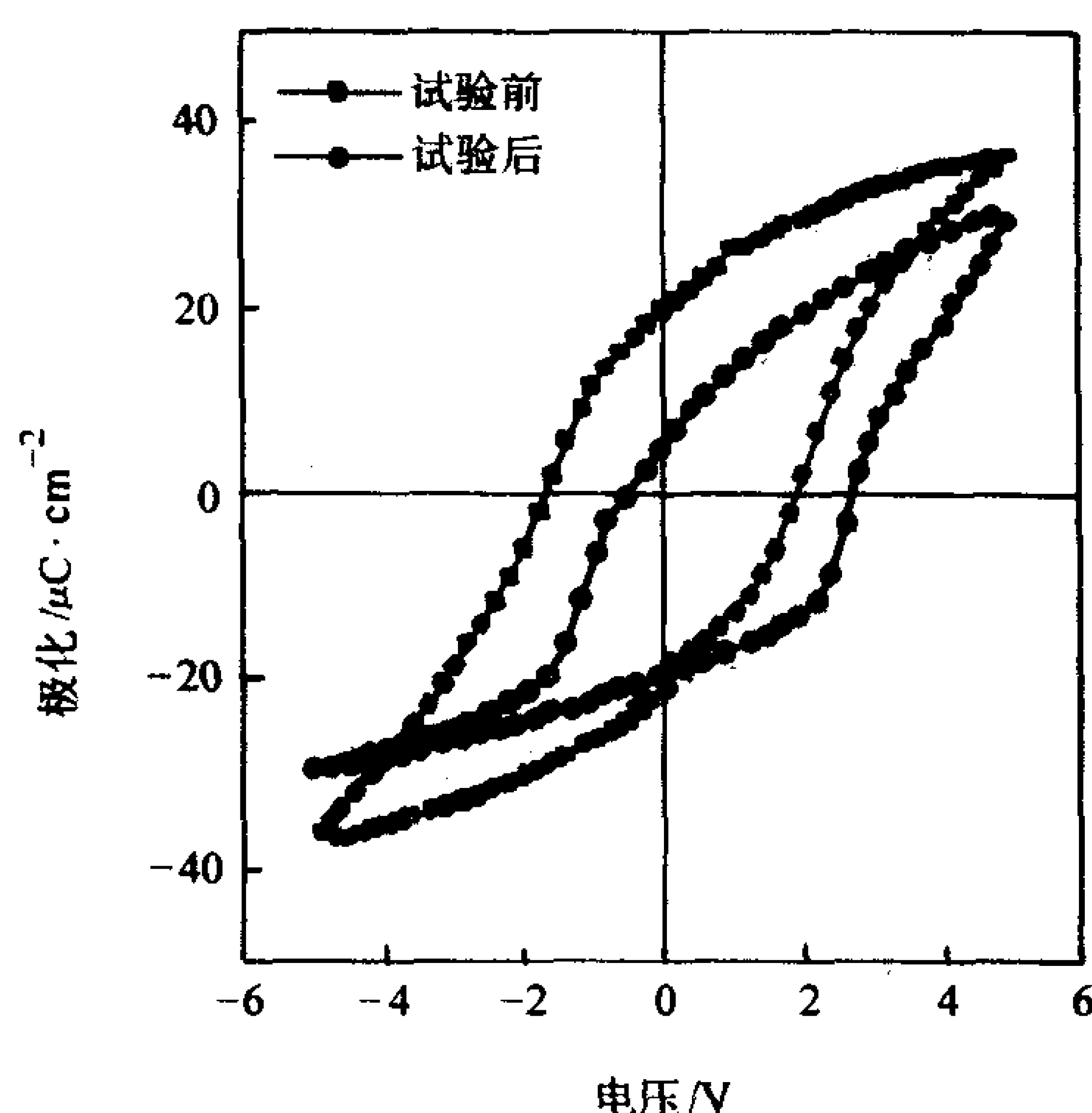
项　目	FRAM	EEPROM	FLASH
可写次数	$>10^{12}$	10^4	10^6
数据传递速度	5 Mb/s	1 kb/s	100 kb/s
写入时间	10 ns	10 ms	10 μs
写入电压	1.8 V	1.8 V	3.4 V
待机电流	<50 μA	50 μA	300 μA
芯片尺寸比	1	3	0.8

由表3.10-3可见，FRAM在两个关键技术方面超过EEPROM和FLASH：第一，FRAM的存储是利用铁电体的极化反转机制，数据的存储和擦除都是用很低的电压（5 V以下）完成的，而EEPROM或FLASH的编程和擦除是利用电子隧道效应通过氧化物的势垒进行的，所需要的电压较高，或由外部提供或由内部电压泵产生，这需要附加电路，增大芯片尺寸，增加功耗；第二，在EEPROM中，通过氧化物的电子隧道往往产生电子陷阱，它可能捕获电子，使电荷积聚在氧化物中。这一效应会缩减编程位和擦除位阈值电压之间的差，最终会使检测电路区别不出来。因此，EEPROM和FLASH的重复擦除/编程周期的寿命受到限制，至多为10^6次。

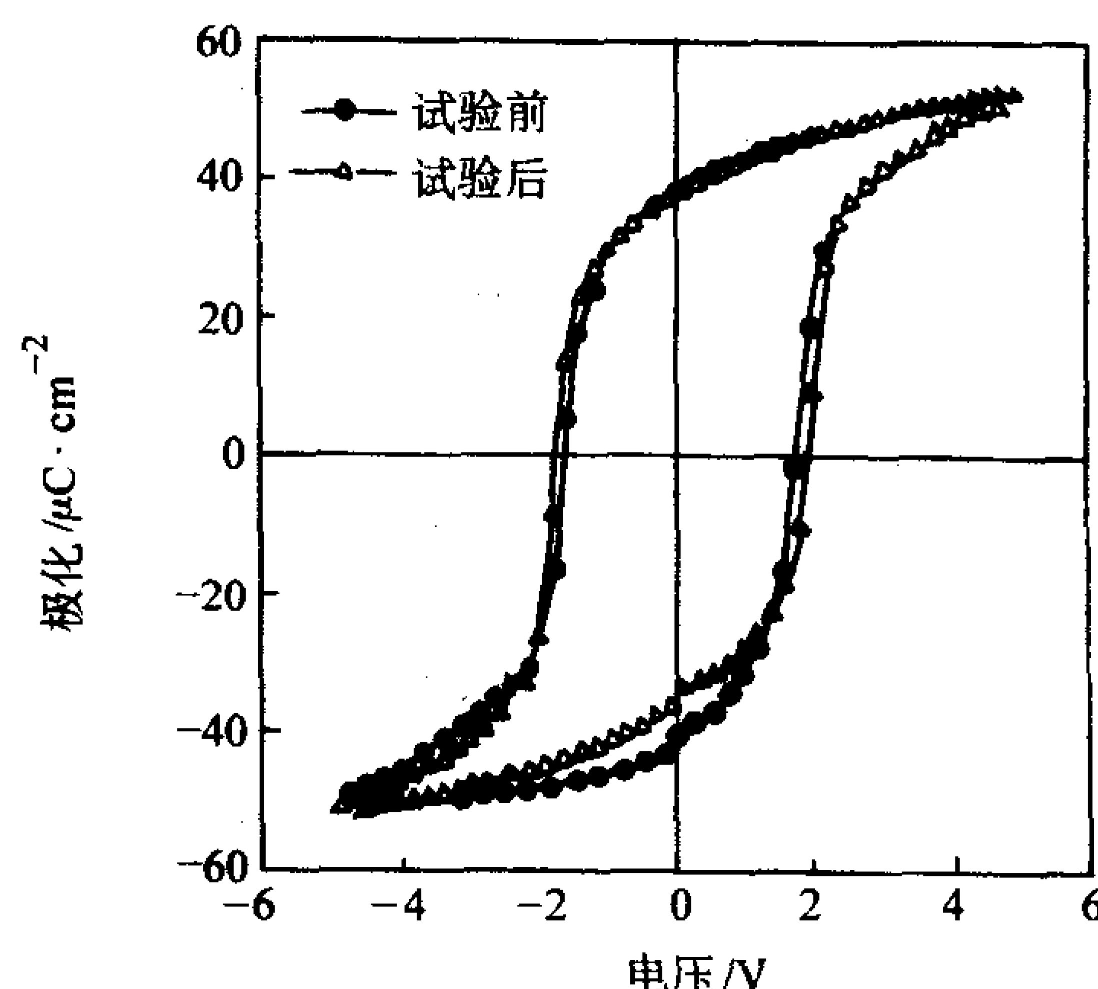
由于非易失性铁电存储器的突出优点，不仅能取代现有的非易失性存储器，而且还在普通存储器达不到的一些领域产生新的应用。例如，它的强耐辐射能力，适合于空间和航天技术应用；它的特好的读写耐久性，特别适合于电视频道存储器、游戏机数字存储器以及汽车电子系统等应用；它的低电压工作和低功耗特点，作为移动电话数字家电以及射频识别（RFID）系数的存储器是最理想的。国外已经把FRAM进入IC卡和RFID卡上应用。

FRAM的失效主要表现在极化疲劳和极化印刻（imprinting）。极化疲劳是指多次转向（开关）下，使可转向的极化程度逐渐减小，极化强度降低到一定值后，器件就无法工作。疲劳的起因主要与铁电薄膜和电极材料有关。氧化物铁电薄膜在制备过程中往往发生氧空位，尤其是PZT薄膜。在开关电压多次作用下，氧空位在电极附近积聚，使电极区附近成为n型特征，造成电荷在电极/铁电体界面处注入，成为外电场的有害屏障，钉扎了电畴，使可转向的极化逐渐减小。因此，薄膜材料和制备过程以及电极材料的选择对延缓或阻止铁电薄膜的疲劳显然是十分重要的。SBT比PZT有更好的抗疲劳特性，可能是由于氧空位造成的空间电荷较少。如果改进PZT的组分（如掺杂和调节Zr/Ti比）和寻找某种电极材料，能够起到一个渗透氧空位的“坑”的作用，使氧

空位积聚减小，或能“容忍”氧空位。如 PZT 用金属氧化物导电薄膜作电极，则 PZT 也有好的抗疲劳特性。极化印刻可能是铁电存储器更为严重的失效问题。极化印刻是指铁电薄膜电容器在某些条件下（如在某一温度下长时间储存某一信号），极化处于一种稳定的位置上，这相当于产生了一内偏置电场。从电滞回线上观察，沿电场轴发生偏移，回线呈现不对称，于是需要比预定值高得多的电压才能使极化转向，即需要更高的读出电压。如果印刻严重，还可造成可转向的极化量大大减少，使检测电路无法获取必要的极化电荷。所以极化印刻可以导致 FRAM 存储单元有两种不同的失效表现：第一：电压偏移过大，以至编程电压不能开启铁电电容器，即发生写入失效；第二，如果极化损失到一定量时，检测放大器不能区分两个逻辑状态，造成读出失效。PZT 的极化印刻与材料的缺陷、畴壁钉扎有关。用适量的钇或 Bi 改性的 PZT 有好的抗印刻特性。图 3.10-4 是 PZT (40/60) 薄膜和 Y 改性 PZT (40/60) 薄膜经热诱导加速印刻的实验结果。未改性 PZT 薄膜印刻试验前后极化量和矫顽电场发生重大偏移，而 Y 掺杂的 PZT 薄膜，印刻试验前后铁电回线几乎不变。三价钇的加入，可能占据 PZT 中 Pb 的位置，成为施主杂质加入，从而降低了氧空位浓度，因而内电场也较小。



(a) PZT(40/60) 薄膜热诱导印刻试验前后的铁电回线



(b) Y-PZT(40/60) 薄膜热诱导印刻试验前后的铁电回线

图 3.10-4　PZT（40/60）薄膜和 Y 改性 PZT（40/60）薄膜热诱导印刻试验前后的铁电回线

3.2　铁电薄膜的热释电效应及其应用

当外界温度发生变化时，铁电体的自发极化也随之发生变化，在材料的表面产生了净束缚电荷，这就是铁电体的热释电效应，可以用来探测红外辐射，制成的热像仪，具有宽的光谱响应。与量子型致冷红外探测器不同，铁电红外探测器可工作于室温，不需致冷，降低了系统的复杂性，制造成本低。块体铁电材料制成的红外探测器和热像仪已经有成熟产品，在军事、航天和民用有较大的市场需求。铁电薄膜红外探测器相对于块体铁电器件，更具有突出优点：灵敏元体积比热容小，灵敏度高；响应速度更快（达微秒级）；易与半导体集成，制成 MEMS 系统；更易制成大面积热像仪，具有更高的性能价格比。热释电薄膜非致冷红外焦平面阵列（Focal Plane Arrays，FPA）是非致冷红外热像系统的关键部件。现在国内外广为研究和发展的热释电薄膜单片式 FPA 在军事上可用于制作夜视仪、导弹和自动武器寻的器、精密制导、人侵报警和侦察等；在民用方面可作生产过程监控、防火报警、废物及污染物检测以及医疗诊断等。

铁电薄膜热释电效应作红外探测器应用时有两种模式：一种是主要利用温度变化引起自发极化的变化，即热释电工作模式。如经极化处理后的 PZT、PLZT 等薄膜。如果薄膜是高度定向生长或外延生长，则具有“自极化”效应，不需再做极化处理。另一种是主要利用薄膜在偏置电场下介电系数变化的特性，即测辐射热计（bolometer）模式，如 BST、PST [（$PbSc_{0.5}Ta_{0.5}$）O_3] 等薄膜。通常用热释电系数 p 来衡量铁电薄膜温度敏感性的参数，它直接决定了探测器的灵敏度。p 可以表述为：

$$p = -\frac{\partial D}{\partial T} = -\frac{dP_1}{dT} - \frac{\partial E}{\partial T}\left(\varepsilon + \frac{\partial P_2}{\partial T}\right) \qquad (3.10\text{-}1)$$

式中，P_1 为材料的本征自发极化；P_2 为在偏置电场下诱导的极化；E 为薄膜与温度有关的电场；ε 为铁电薄膜的介电常数。热释电工作模式主要由 P_1 项贡献，测辐射热计模式主要由 P_2 项贡献。铁电薄膜的相对介电系数 ε_r、介质损耗因子 $\tan\delta$ 以及电导率是决定探测元件与读出电路的前置放大相匹配性以及影响探测器灵敏度的重要参数。常用探测优值因子或品质因数 F_D 来恒量铁电薄膜用于红外探测器的优劣。F_D 可以表述为：

$$F_D = \frac{p}{C_V\ (\varepsilon_r \tan\delta)^{1/2}} \qquad (3.10\text{-}2)$$

式中，C_V 为材料的体积比热容。所以 F_D 成为比较热释电铁电薄膜性能的重要指标，也指明了材料性能进一步改进的方向。

铁电薄膜的自发极化和介电系数在顺电-铁电相变温度时发生剧烈变化，因此调节铁电薄膜的相变温度接近探测器的工作温度时，有可能获得较高的探测优值因子 F_D。PZT 系和 BST 系薄膜容易调节它们的 Zr/Ti 比和 Ba/Sr 比，也可以适当掺杂，使它们的相变温度接近于室温。如 Nb、Ta 和 La 等少量掺杂，可使 PZT（50/50）的相变温度接近到温；Mn、Sb 等掺杂使 PZT（48/52）的相变温度降低，F_D 几乎提高 2-3 倍。因此这两个系统的薄膜成为用于红外探测器的主要候选材料。

表 3.10-4 给出了主要几种铁电薄膜的热释电系数 p、探测优值因子 F_D 以及相应的成膜工艺。

表 3.10-4 几种铁电薄膜的 ρ 和 F_D 值

材料	p/ [10^{-8}C/ ($cm^2\cdot K$)]	F_D/ [10^{-8}C/ ($cm^2\cdot J$)]	成膜工艺
BST	12 ~ 35	约 1.5	Sol-Gel
PZT	2 ~ 6.1	1.6 ~ 5.0	Sol-Gel，磁控溅射，激光沉积
PLT	4 ~ 5	1 ~ 2	Sol-Gel，磁控溅射，激光沉积
PST ($PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$)	2 ~ 50	2 ~ 7	Sol-Gel，磁控溅射

由表 3.10-4 可见，文献上所列数据波动范围很大，除了缺乏测试标准外，还与铁电薄膜存在微结构和组分的不均匀性、缺陷以及内应力密切有关，即使是同样组分的薄膜，发表的数据差异也大。但无论如何，这些优良的热释电性已经足够制备诸如红外焦平面列阵器件之用。铁电薄膜 FPA 典型结构剖面如图 3.10-5 所示。

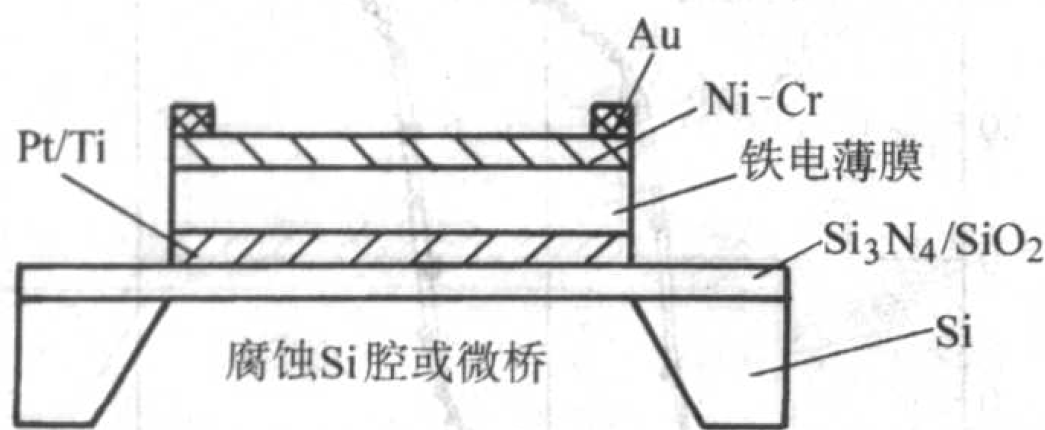


图 3.10-5 铁电薄膜 FPA 典型结构剖面示意图

应当指出，目前铁电薄膜焦平面阵列或成像器件还没有达到规模商品化程度。主要原因是材料制备技术、薄膜与衬底的界面及应力、薄膜微结构和组分的均匀性等尚在不断完善中。尽管如此，铁电薄膜在非致冷红外探测器及成像仪上的应用不久将会有商品大量问世。

3.3 铁电薄膜压电特性及其应用

铁电薄膜经极化处理后具有压电性能，它们和不具有铁电性的压电薄膜，如 ZnO、AlN 等一样，由于优良的机电耦合或转换特性，在体声波、表面声波等领域有广泛的应用，如高频 ZnO 体波换能器和表面声波器都已实用。表 3.10-5 列出了 ZnO 和 AlN 薄膜作为体声波和表面声波应用时的性能大致范围。

表 3.10-5 ZnO 和 AlN 薄膜的特性

材料	体声波		表面波	
	机电耦合系数/%	声速/$m\cdot s^{-1}$	有效耦合系数 k_s^2/%	传输损失/$dB\cdot mm^{-1}$
ZnO 薄膜	10.0 (k_{31}) 18 ~ 27 (k_t)	2 945 (切变) 6 400 (伸缩)	0.4 ~ 0.6	0.40 ~ 0.58
AlN 薄膜	18.0 (k_{31}) 20 ~ 28 (k_t)	5 560 (横波) 11 300 (纵波)	0.10 ~ 0.18	0.20 ~ 0.40

AlN 薄膜比 ZnO 有许多优点，如弹性系数特别大，密度较小，因而声速很高，特别适合于高频器件，其制备技术也已趋成熟，预计很快会达到实用化阶段。

铁电薄膜的压电应用主要在各种微传感器、微驱动器制造上有巨大的潜力。铁电薄膜的压电特性应用最新的发展和最有前景的领域是压电微电子机械系统（PMEMS）。MEMS 技术作为一项新兴的微细加工技术，可将信息获取、处理和执行功能集成，具有微小、智能、可执行、可集成、工艺兼容性好以及成本低等优点，出现了集成式传感器（包括上一节的红外探测器）、微驱动器和微泵等，可广泛应用于生物、医疗、航天、汽车、环保及消费电子产品等方面。因此，MEMS 已成为国际上正在大力发展的高技术之一。早期传统的 MEMS 器件是基于单晶硅的性能和微加工技术而制成的。硅是 MEMS 的重要材料，但为进一步发展 MEMS，其他材料也逐渐成为 MEMS 研究和发展的对象。其中铁电压电薄膜由于单位体积内可产生大的弹性能，输出信号大，阻抗低，功耗小以及适合于高频工作，可以制成硅 MEMS 器件所不具有的种种优异性能，因此受到特别关注。压电微电子机械系统（PMEMS）许多器件已在实验室制造成功。其中 PZT、AlN 是研究得最多的铁电压电薄膜。

PMEMS 至少包含两类元件：作支架的硅片和在硅片上沉积的压电薄膜。压电薄膜一般用溅射或 Sol－Gel 法沉积。图 3.10-6 是三种 PMEMS 的基本结构示意图。图 3.10-6a 是全片式结构。铁电压电薄膜沉积在整个硅片衬底上，顶电极一般由许多小面积组成列阵，而不是连续覆盖，以便列阵上各小区施加不同电压或接收信号。图 3.10-6b 是隔膜式结构。部分硅衬底被腐蚀掉，成为方形或圆形或其他形状的隔膜。这种结构已被应用于医用压电微泵器件。图 3.10-6c 是悬壁的形状。这种结构作为开关器件、加速度计是合适的。

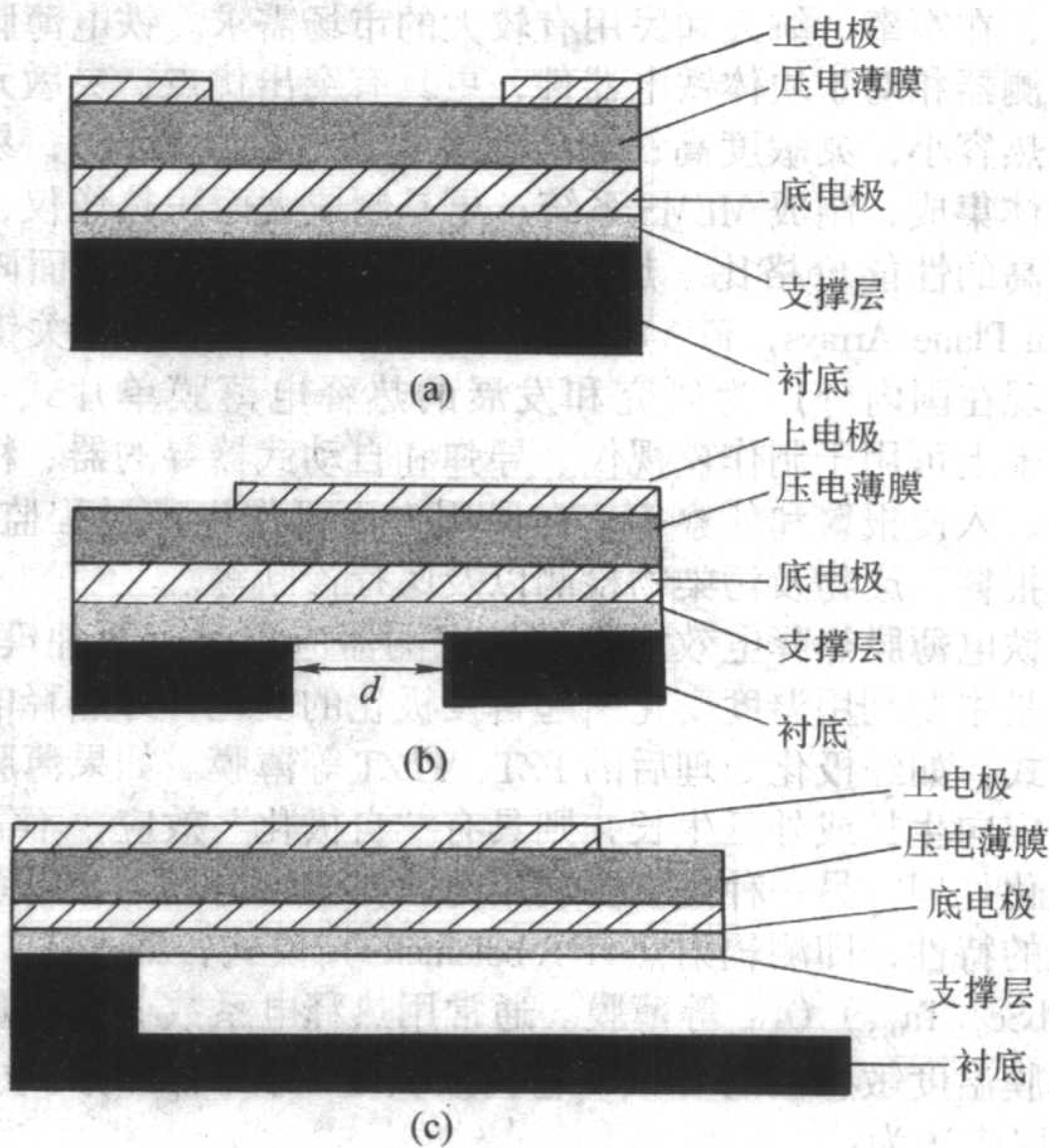


图 3.10-6 PMEMS 三种基本结构示意图

以上三种结构的上电极一般用 Cr/Au 膜，下电极为 Pt/Ti 层，也有用氧化物导电膜；支撑层用热生长 SiO_2 或 Si_3N_4。PZT 是最常用的铁电薄膜，其他如 AlN 和 ZnO 薄膜也是好的候选材料。虽然 AlN 和 ZnO 的压电性没有 PZT 薄膜好，但易于制备，在微波段 MEMS 应用比 PZT 好。

尽管有各式各样 PMEMS 器件制造成功，但离商品化阶段尚有一段距离。有几个与材料及器件制造有关的主要问题正在研究解决中，这些问题是：①高质量均匀的压电薄膜以及电极材料直接沉积在硅片上；②剩余应力（应变）导致压电性变差，如由于薄膜生长温度较高，受到固有应力（应变），在薄膜沉积后的冷却过程由于和衬底材料膨胀系数差异引起的外应力，以及铁电薄膜极化处例起的应力等；③三种基本结构中支撑层的控制。

3.4 铁电薄膜的高介电性能及其应用

铁电薄膜在顺电态时具有介质常数高、泄漏电流低、介质损耗小和击穿强度高的特性。这些性能在高密度动态存储器（DRAM）、微波集成电路等有重要的应用前景。本节以研究得最多的钛酸锶钡（BST）薄膜为例加以介绍。

BST 是 $SrTiO_3$ 和 $BaTiO_3$ 替代置换固溶体。$SrTiO_3$ 和 $BaTiO_3$ 都是钙钛矿结构，$SrTiO_3$ 在 −163℃附近发生由铁电相向顺电相转变，即在 −163℃到室温以上均呈现顺电态；$BaTiO_3$ 在 120℃以下由顺电相向铁电相转变，另外在 5℃和 −90℃附近还存在铁电-铁电相变。室温下，随着 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ 的 x 含量增加，由四方相逐渐变成简立方相。一般用 Sol-Gel、溅射或 MOCVD 方法大致均能达到的电学性能为：介电系数约 100～400，介质损耗角正切 $\tan\delta$ 小于 1%，耐电强度大于 2×10^6 V/cm。

动态随机存取存储器（DRAM）是计算机中最常用的暂存存储器。在过去的 30 年至今，DRAM 的存储密度几乎每 3 年增加 4 倍。在结构上，它由一个晶体管连接到电容器上，每个电容器必须和邻近的电容器列阵隔离，因此，通常 DRAM 的空间主要由电容器所占据。所以，为达到高密度，必须缩小单元（cell）面积，唯一的办法是缩小电容器的尺寸。现在 DRAM 常用的电容器介质是氧化硅/氮化硅/氧化硅（ONO）薄膜，介电常数约为 7，或采用 Ta_2O_5，介电常数为 20～30，为达到同样芯片上增加电容器面积以增加电容量，采用深沟道技术，但是工艺过程复杂，使制作成本大大提高。即使如此，极限容量为约 1Gbit。由于 BST 薄膜的介电常数高达 100～400，因此采用现有工艺，可以达到 1 Gbit 以上的 DRAM。BST 薄膜已成为高密度 DRAM 的唯一可选材料。据称法国和日本公司在几年前已试制成 1 Gbit 的 DRAM。BST 作为 DRAM 的存储电容器应用，除要求薄膜均匀、致密、漏电流小外，电极材料和扩散势垒层的材料选择也是致关重要的。

BST 薄膜的高介电特性除了在 DRAM 成为主要的可选材料外，在独石微波集成电路（MMIC）中作为傍路电容器、去耦电容器以及变容二极管和移相器等可望获得应用。BST 薄膜作为这类射频器件应用时，具有响应快（达纳秒级），损耗较低（$\tan\delta<0.01$），电控电容调谐率达 3:1 到 4:1，而且功耗小的特点，所以特别适用于大功率射频电路上应用。目前存在的问题是 BST 薄膜的缺陷和杂质引起微波损耗增大，电极材料以及电极-BST-衬底之间的界面问题以及应力问题尚需进一步研究解决。

3.5 铁电薄膜的电光特性及其应用

铁电薄膜有优良的光学和电光特性，如电光效应（包括一次方电光效应和二次方电光效应）、光折变效应以及光伏和光致伸缩效应。自 20 世纪 80 年代以来，已经采用物理和化学方法制备出 $BaTiO_3$、PLZT、PZT 以及铌酸盐（如 $LiNbO_3$、KTN 等）铁电电光薄膜材料，薄膜制备工艺已能与半导体微加工技术相兼容。在实验上相继证明制作小型集成化、独石化的光学或电光器件成为可能，因此铁电薄膜成为集成光学和光电子学应用中的重要候选材料。为达到可实用的铁电电光器件，人们已从薄膜材料选择、制备工艺、性能表征和器件设计进行了大量工作。其中研究最多的是铅基铁电薄膜，即 PZT、PLT 和 PLZT 等薄膜。

PZT 中 Pb 被 La 部分置换的 PLZT 薄膜，呈现较大的线性电光系数和二次方电光系数，如线性电光系数达 147 pm/V，比单晶 $LiNbO_3$ 3～31 pm/V 大得多，PLZT 薄膜的二次方电光系数 R 约 $0.5\times10^{-16}\,m/v^2$。但是 PLZT 等铁电薄膜在集成光学器件应用时，更重要的要求是光传输损失小，性能接近于单晶电光材料。为此，铁电薄膜的外延生长是必需的。在结晶性、相的纯度、化学式量均匀性和表面形貌光滑等方面必须达到器件制作要求。人们已经用射频溅射、脉冲激光沉积、CSD 和 MOCVD 等技术制备出外延 PLZT，PZT 或 PLT 等薄膜。但是要制备出传输损耗小于 10 dB/cm 的 PLZT 波导器件似乎是困难的，因此至今还达不到实用阶段。不过可能有希望解决的途径已有报道，采用了所谓固相外延生长法，已经制作了 PLZT 光波导开关，光传输损失低到1.7 dB/cm，开关响应时间 20 ns。这种外延生长法实际上是 Sol-Gel 法的改进，在铌掺杂 $SrTiO_3$ 单晶衬底上，用 Sol-Gel 工艺沉积 PLZT 前驱体，经红外线干燥然后退火而成。

这种低损耗 PLZT 薄膜波导器件的制作过程如下。

为实现激光在铁电薄膜传输，在作为导电电极的 Nb:$SrTiO_3$ 衬底上生长厚度为 1.0 μm 的 PLZT（9/65/35）薄膜作为缓冲层，以防止光传输过程中被导电衬底吸收。再生长厚度 1.5 μm 的 PZT（52/48）薄膜，形成异质结构波导。由于衬底 Nb:$SrTiO_3$、PLZT 和 PZT 的晶格参数接近，利于外延生长，三者的折射率 Nb: $SrTiO_3$（2.31）< PLZT（2.42）< PZT（2.48）可实现波导传输。上电极采用 Au/ITO（氧化铟锡），采用 ITO 透明导电膜是为了减少光传输损失。这种电极/铁电薄膜波导/半导体结构工作电压比 $LiNbO_3$ 光波导低得多，不存在光损伤，并和偏振波的波长无关，因此值得关注。

4 关注和展望

上面简单介绍了铁电压电薄膜材料和制备技术、各种特性及其已经实用和接近实用的各种微型化，集成化器件，铁电薄膜愈来愈受到国内外材料科学界、凝聚态物理工作者和工程技术界的高度重视。从材料科学角度看，有两方面值得关注。

1）发展新的性能优良的铁电薄膜材料，特别是研究和发展非铅基铁电薄膜材料是至关重要的。现在多数铁电薄膜含有不合乎环保要求的铅成分。因此，含 Bi 层状结构铁电压电薄膜的研究受到重视，如以 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 为代表的薄膜，通过稀土掺杂或 Ca 改性和通过生长模式研究，大大提高了薄膜的剩余极化、压电系数和耐疲劳性。

2）纳米技术和纳米结构也是今后铁电材料科学研究的前沿。钙钛矿结构薄膜及其相关联的薄膜基纳米结构和与各种衬底（包括从金属到绝缘材料）集成的研究是至关重要的基础研究课题，除了其固有的科学价值外，钙钛矿薄膜的工艺及其集成到纳米结构的研究，将为新一代革命性的纳米器件提供重要的科学依据。因此，在薄膜制备中的成核控制、生长、相变以及应力应变控制和原位检测需要深入研究。纳米结构与钙钛矿薄膜性能之间的关系应需要注意两个关键问题：薄膜的微结构、应变和界面化学对铁电，介电性能的影

响；在纳米尺寸下薄膜的铁电和介电性如何。某文献发现铁电纳米颗粒和纳米棒在低于某一温度下出现两个不同旋转方向的相，可以像铁电极化一样形成双稳态，如果在技术上获得解决，将来有可能使铁电存储器的密度提高上千倍。

编写：罗维根（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第 11 章　其他新型功能陶瓷材料

1　功能陶瓷复合材料

21 世纪初，陶瓷材料开始步入工业应用领域，这对材料的性能提出了新的要求，促使研究由普通陶瓷利用粗制黏土类矿物原料向高纯超细的单相材料过渡。通过对工艺因素与材料组成和微观结构关系的研究，使单组分陶瓷材料的研究获得了突破性进展。先后研制出了 Al_2O_3、ZrO_2、SiC 和 Si_3N_4 等比普通陶瓷优越的单相陶瓷。高技术的日益发展对材料的性能要求越来越高，单组分材料难以满足这些日益增长的要求。材料的增强、增韧理论的发展，促使了陶瓷复合材料的诞生，并研制出性能优越的陶瓷复合材料。所谓复合功能陶瓷材料是为了获得单种功能陶瓷材料所不具备的物理性能，而把不同的功能陶瓷与高分子材料进行复合而成的复合功能陶瓷材料。陶瓷复合材料范围相当广泛，既有陶瓷与陶瓷的复合，也有陶瓷与有机物、陶瓷与金属的复合，不仅可以颗粒与颗粒复合，也可以颗粒与纤维（晶须）复合。

1.1　功能陶瓷复合材料的分类

1.1.1　陶瓷-颗粒复合材料

1）颗粒-颗粒系统　该系统是采用最多的复合方法，工艺简单，粒子尺寸较易控制，若均匀性和颗粒尺寸控制得好，可获优越性能。复合之后材料的性能比单相陶瓷好得多。如 Si_3N_4-SiC、SiC-TiC、Al_2O_3-SiC、Al_2O_3-TiB_2、Al_2O_3-SiC-TiC 等，它们主要靠弥散来增韧。因此增强、增韧的幅度比较有限，但其工艺比较简单，颗粒易于混匀，采用热压、热等静压的技术易于实现。颗粒-颗粒陶瓷复合材料中，韧性最高的是相变增韧的 ZrO_2-Al_2O_3 陶瓷，其断裂韧度可高达 21 $MPa\cdot m^{1/2}$。

2）纤维（晶须）-颗粒系统　该系统有长纤维、短纤维和晶须增强陶瓷复合材料之分。长纤维与颗粒的复合材料由于难于混均匀，这使得烧结法制备该材料比较困难。尽管如此，人们还是设法用层压法制备出坯体，并通过热压烧结制备出了 SiC 和 Si_3N_4 的陶瓷复合材料（CMC）；用热塑法制备出了 C 纤维与硅酸铝的 CMC，材料的强度高达 1 000 MPa。最有意义的是由化学气相渗透（CVI）制出了高性能的碳-碳复合材料，并获得广泛应用。目前晶须增韧陶瓷复合材料体系主要有 SiC（W）-Al_2O_3、SiC（W）-ZrO_2、SiC（W）-SiC、SiC（W）-$MoSi_2$ 等。如 SiC（W）-Si_3N_4 复合材料的抗弯强度达 900 MPa，断裂韧度达 6.5 $MPa\cdot m^{1/2}$，纤维晶须增韧陶瓷确实能提高复合材料的性能，但晶须、短纤维对操作人员的健康不利，晶须、纤维的价格昂贵，它们的掺入往往不利于烧结。因而对其用量有限制，一般不超过 30%（体积分数）。近年发展起来的以反应为基础的陶瓷复合材料制备工艺克服了以上弱点，如反应渗透形成的 SiC 纤维-SiC 和 CVI 工艺制备的 SiC（f）-SiC 复合材料。

1.1.2　金属-陶瓷复合材料

金属-陶瓷复合材料研究的历史很悠久，采用粉末冶金制备的 WC/Co 和 Al_2O_3/Cr 复合材料在工业上应用得很成功，前者是一种性能优越的刀具材料。采用反应技术制备出了 Al_2O_3-Al、SiC-Si、TiC-Ti 和 ZrB_2-ZrCo-Zr 复合材料。ZrB_2-Zr-Co-Zr 复合材料是一种自增强复合材料，其中 ZrB_2 相呈棒状结构，提高了材料的性能，其抗弯强度达 80 MPa，断裂韧度达 15 $MPa\cdot m^{1/2}$。

1.2　复合材料的制备原则

如何根据实用要求来选择不同组分的复合材料是一个相当复杂的问题，它涉及到众多问题，大致可归纳如下若干原则。

1.2.1　物理性能上的相互匹配

无论是何种复合材料，均需考虑到两相的热膨胀系数差别。差异过大会造成基体和第二相物质在冷却阶段产生应力，降低材料的强度，甚至会使制品破裂。实践证明，二元陶瓷复合材料中两相膨胀系数差值不应该太大。如对于金属-陶瓷复合材料，当系统中两相膨胀系数差达 10×10^{-6}/℃ 时，制品会破坏，而差值为 5×10^{-6}/℃时，制品尚能承受。如 TiC-Ni 系统，TiC 的膨胀系数为 8.31×10^{-6}/℃，而 Ni 的热膨胀系数达 17.1×10^{-6}/℃，两者相差 1 倍多，其稳定性能就较差。

1.2.2　化学性能的相互匹配

对于任何复合材料，都要求两相之间不存在强烈的化学反应，因为反应会使这些相消失或受到严重侵蚀，不能发挥其持点。通过热力学计算，可判别反应是否存在，实验可以看出这种反应的强烈程度。从整体材料的力学性能来看，形成牢固界面层是有利的，但对于不同的体系有不同的标准。例如，纤维-粒子复合系统，纤维与基体的界面强度太高或太低都对材料的性能不利，界面结合太强，纤维不能在应力作用下从基体中拨出，起不到增韧的作用。界面结合太弱，纤维难以承受力的作用，当材料承受应力时，纤维将在望体中滑动，对材料的强度不利。对于金属-陶瓷系统，要考虑二者之间是否润湿，即要求金属对陶瓷的润湿角小于 90°。若界面热膨胀系数差别大，材料内部会出现缺陷。当纤维的热膨胀系数比基体大时，纤维在材料中受到拉应力。反之，受到压应力。因此往往希望有适度的反应形成中间层，或者在纤维（晶须）表面涂覆另一种材料，起缓冲中介作用，来调节界面的结合状态。在 SiC 纤维表面涂覆 SiO_2 以改善 SiC 与 Al 的结合状态，大大提高了材料的性能。新近发展起来的梯度功能材料的特征是：将两种不同性能的材料按照具体要求，通过连续地改变成分、组成或结构，使其内部界面消失，以减小或克服因界面性能不匹配所造成的材料性能的下降。

1.2.3　制备技术的选择

物理、化学相互匹配只是复合材料制备的必要条件，能否制出优良性能叠加的复合材料，还需克服制备技术方面的困难。例如：如何解决好多相系统的均匀分散问题，尤其是纤维（晶须）与颗粒的均匀分布和密度差别悬殊的两相颗粒的混匀等，前者的混合过程若通过球磨工艺会对纤维（晶须）造成损伤，后者因两相物料颗粒密度差别大，用球磨或搅拌法均难于混匀。又如金属-陶瓷复合材料在反应烧结技术发明以前，通过烧结法制备金属-陶瓷复合材料有很多限制，它要求金属与陶瓷相互润湿，有一定互容性，熔点差距小。热压烧结已制备出了高性能的 WCCO、Al_2O_3-Cr 复合材料。SiC-Si 和 Al_2O_3-Al 复合材料由于金属与陶瓷相的熔点差距大，直到反应渗透工艺发明以后才研制出。此外，反应形成陶瓷复合材料的组织结构均匀性的控制比较困难，尤其是通过气相或液相反应渗透形成的复合材料。如 Si_3N_4 结合 SiC 复合材料。反应形成陶瓷复合材料的制备还需考虑到反应动力学或吸热、放热问题，如 SHS 制备陶瓷复合材料，由

于反应瞬间完成，且放出大量的热，因此即使在反应过程中加上高压也难于使其完全致密。

1.2.4 陶瓷复合材料的强化增韧机制

陶瓷材料的最大缺点是脆性大，可靠性差。因此，如何增韧、提高其可靠性非常重要。迄今，人们知道的强化增韧机理大致有五种类型：弥散增韧、微裂纹增韧、延性相增韧、陶瓷纤维（晶须）增韧和相变增韧。一种复合材料中存在多种成分，因此其增韧机制可能是一种或多种方式并存。

弥散增韧就是在基体陶瓷相中掺入第二相颗粒，在应力作用下，材料中的位错和裂纹在扩展过程中遇到该颗粒时，就会改变它们的路径，从而起到增加断裂功的作用。新原皓一等在 Si_3N_4 纳米粒子中掺入25%（体积分数）SiC纳米粒子，可将 Si_3N_4 纳米陶瓷的断裂韧度从5.5 $MPa\cdot m^{1/2}$ 提高到6.5 $MPa\cdot m^{1/2}$。强度从1 100 MPa增加到1 550 MPa。

微裂纹增韧指的是由于热膨胀系数不匹配或相变产生的体积变化带来的微裂纹能对材料起到增韧作用，这是由于材料中裂纹扩展时，遇到微裂纹就会发生偏转，这增加了材料的断裂功，提高了材料的韧性。M-ZrO_2 增韧 Al_2O_3 陶瓷有效地解释了该机制。

延性相增韧指的是在陶瓷中掺入一些具有很好延性的金属相，在应力作用下会产生一定塑性变形或者沿着晶面滑移产生蠕变可缓解应力集中。

纤维（晶须）陶瓷的机理研究具有较长历史，至今它已成功应用于高分子基、金属基种陶瓷基复合材料。有报道C/SMZ-Si_3N_4 复合材料的断裂韧度达15.6 $MPa\cdot m^{1/2}$。对于纤维（晶须）增韧的陶瓷复合材料，当裂纹在基体中扩展遇到纤维（晶须）时，裂纹要改变路径，更重要的是，应力可使纤维从基体中拔出，消耗很多能量，这有利于消除裂纹尖端的应力集中。

陶瓷的相变增韧是指利用 ZrO_2 来增韧陶瓷，通过 t-ZrO_2 转变为 m-ZrO_2 的马氏体相变来实现。当部分稳定 ZrO_2 存在于陶瓷基体内，即存在 m-ZrO_2 $\rightleftharpoons$ t-ZrO_2 的可逆相变，ZrO_2 的晶体会产生3%～5%的体积膨胀，引起微裂纹，从而吸收了主裂纹扩展的能量，达到增加断裂韧度的效果。

1.3 陶瓷复合材料的制备技术

传统陶瓷材料的制备工艺主要是常规烧结技术及压力烧结（热压烧结、热等静压烧结）和微波烧结。但对于一些特种陶瓷及其复合材料，传统烧结技术具有工艺温度高、耗能、成本高的缺点。因此，各种陶瓷材料制备的新技术应运而生，这其中有基于反应而形成陶瓷复合材料的技术[10]。反应形成陶瓷复合材料技术大体包括有：化学气相渗透（CVI）、自蔓延高温合成（SHS）、前驱体浸渍热分解、熔体（或气体）反应渗透（有时也叫反应烧结）及金属直接氧化技术（DIMOX）。

1.3.1 化学气相渗透合成陶瓷复合材料

化学气相渗透技术（CVI）是利用几种气体在高温发生化学反应生成的固相沉积在多孔的陶瓷预制体内，这种沉积发生在多孔陶瓷预制体内部空隙的表面，从而逐步产生增强剂的粘连，内部空隙的填充，最后导致预制体的致密化。被渗透的预制体由增强剂构成，增强剂可以是多种，如纤维、晶须和颗粒，甚至是多孔的陶瓷烧结体，但以纤维用得最多。通过控制气体的流量、反应系统压力、反应温度和预制体温度，可以获得不同微观结构的陶瓷复合材料。由化学气相渗透形成陶瓷复合材料分散相的颗粒尺寸甚至可以控制到纳米级。如用此技术制备出了 Si_3N_4-TiC、SiC-TiC、Si_3N_4-TiN 等纳米陶瓷复合材料。

CVI工艺的特点表现在以下几个方面。

1）工艺温度低　如果使用等离子体、激光技术，可使工艺温度低至500℃。

2）应用范围广　可用该技术制备碳化物、氮化物、氧化物、硼化物等陶瓷复合材料。

3）材料纯度高，不需添加剂，晶界纯净。

4）最重要的是，该工艺是一种无缩工艺CVI过程，制件几乎不收缩，形状也不发生变化，比较便于制备大尺寸和形状复杂的构件。

当然，CVI工艺也存在它的缺点。

1）该工艺由于是气相沉积，且为了获得渗透密度均匀制件，大都采用低温、低压工艺参数，其沉积速度很低，一般要几十小时，有的甚至要数天。

2）该工艺获得的构件难于均匀，表面致密度比内部高，尤其是制件较厚时，更不均匀。

3）难于致密，该工艺要使材料的致密度达到90%很困难。

4）反应性气氛可能会对增强体造成化学损伤。

5）原料和设备的价格较高，有待改进。

尽管CVI制备的陶瓷复合材料致密度不高，但用该工艺制备的纤维增强材料的性能却并不低，尤其是其断裂韧度很高。如SiC（f）-SiC复合材料间，其最大抗弯强度可达450 MPa，断裂韧度达10 $MPa\cdot m^{1/2}$。另有报道，由CVI工艺制备的碳纤维布增强SiC陶瓷复合材料，其断裂韧度超过20 $MPa\cdot m^{1/2}$。

1.3.2 自蔓延高温合成陶瓷复合材料

自蔓延高温合成技术是利用配合的原料自身的剧烈燃烧反应放出的热量使化学反应过程自发持续地进行，从而获得一定成分和结构产物的一种材料合成新工艺。该技术可用于制备各种陶瓷-陶瓷、陶瓷-金属和金属-金属的复合粉末和块体复合材料。自蔓延燃烧所产生的高温可达2 000～5 000 K，且反应速度极快，在分秒之间。用SHS工艺制备的材料达数百种。如用SHS法制备的陶瓷复合材料有TiC-Al_2O_3、TiC-TiB_2、TiC-Ni_3Al 和 TiB_2-Al_2O_3。SHS工艺最大的优点是节能、速度快、工艺简单、合成材料的纯度高、没有玻璃相。其不足之处在于由于反应速度过快，造成材料合成过程升温和降温过快而造成材料多孔性和应力产生的开裂。SHS合成材料的气孔率有的竟达50%；多数情况下，其反应过程的体积收缩也达15%～30%。一般情况下，普通的自蔓延高温合成技术适于制备多孔材料或合成原料（粉末）。

为了用SHS技术合成致密材料，科学家们想到两个办法，也就是液相致密化和压力致密化。液相致密化技术是利用反应放出的大量热量使反应温度超过合成产物的熔点，而使最终产物全部或部分熔融，由于毛细管力的作用，使产物密实。如利用反应：$3Cr_2O_3+6Al+4C\longrightarrow 2Cr_3C_2+3Al_2O_3$ 的高放热使最终产物全部成为液相，从而得到密实材料。压力致密化技术的原理是利用SHS反应合成的材料还处于软化状态时，对它施加压力而使材料致密化。根据加压方式的不同可分为：气压法、机械加压法和离心加压法。SHS气压密实化技术是将SHS反应置于高压气氛中（一般气压可高达数十个大气压），当SHS反应完成时，合成材料还处于红热状态，利用气体的压力使材料致密化。SHS机械加压密实化技术是当SHS反应完成合成，材料还处于红热、软化状态时，对其施加机械压力而使材料致密化。SHS离心加压密实化技术是将反应的混合原料置于圆管材内壁，使圆管快速旋转，在离心力的作用下，原料（粉体）均匀贴在圆管内壁，点火后发生SHS反应，合成的材料于高温的红热状态在离心力的作用下形成一个致密的内衬，附着在圆管内壁。人们利用铝热反应（$3Fe_3O_4+8Al = 4Al_2O_3+9Fe$）制备出氧化

铝陶瓷内衬复合钢管，并将这一技术工业化。SHS 技术在工业上已经用来制备粉末原料、陶瓷-金属复合管和多孔陶瓷复合材料。此外，SHS 技术还被用来制备梯度功能材料。

1.3.3　前驱有机聚合物浸渍热分解法制陶瓷复合材料

前驱有机聚合物浸渍热分解法制备陶瓷及其复合材料是新近发展起来的新工艺。其原理是：先制备陶瓷预制体（多孔），将陶瓷预制体浸于液态前驱有机聚合物中，使聚合物渗入陶瓷预制体中，再将预制体在较高温度加热，使聚合物分解形成无机物，无机物结合预制体中的陶瓷颗粒形成陶瓷复合材料。因为聚合物分解形成无机物时，其体积要收缩，所以要获得较致密材料需要多次浸渍。该技术多见于制备硅类非氧化物，如 SiC、Si_3N_4。用 SiC 预制体置于聚碳硅烷中浸渍，再在 1 000℃惰性气氛下热处理，聚碳硅烷分解形成 SiC，浸渍 3 次，形成 SiC 材料的致密度最高可达 95%。此法易于用来制备纤维增强陶瓷复合材料，如用碳纤维织物预制体于聚碳硅烷中浸渍再热分解，可制备 C（f）-SiC 陶瓷复合材料，其室温抗弯强度可达 500 MPa。此法最大的特点是工艺温度低（比烧结法合成陶瓷材料要低数百度，如聚碳硅烷浸渍热分解合成 SiC 陶瓷的工艺温度为 1 000℃，而烧结法却高达 2 000℃），易于制备复杂形状构件，合成陶瓷材料纯度高，晶界没有玻璃相。其不足之处是收缩大，工艺繁复（需反复浸渗多次）。

1.3.4　熔体（或气体）反应渗透制备陶瓷复合材料

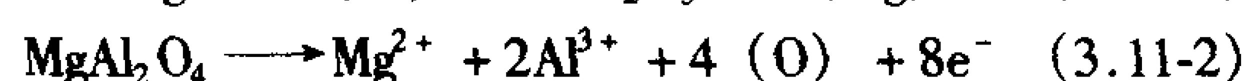
熔体（或气体）反应渗透法（反应烧结）的工艺原理是：先制备陶瓷预制体，在工艺温度下，流体渗入陶瓷预制体中与其部分或全部反应形成陶瓷复合材料。流体既可以是液相也可以是气相。利用熔体渗透时，陶瓷预制体既可以是致密体也可以是多孔材料。但利用气体渗透时要求预制体必须是多孔的。预制体可以都是能与流体反应的物质，也可以在其中掺入惰性物质。有报道，利用硅熔体在 1 550～1 650℃的真空或惰性气氛下，渗入由 SiC 和 C 组成的预制体，与其中的 C 反应生成 SiC 结合预制体中的 SiC 颗粒，就形成了 SiC-Si 陶瓷。周曦亚报道了在惰性气氛下，用铝熔体渗透到 SiO_2 的陶瓷预制体中，反应形成 Al_2O_3-Al 或 SiC-Al_2O_3-Al 陶瓷复合材料，且发现陶瓷预制体越致密，形成的陶瓷复合材料也越致密。另外，用氮气与硅粉制成的预制体（多孔）发生反应渗透就形成了 Si_3N_4 陶瓷，若在该预制体中掺入 SiC，就可形成 Si_3N_4-SiC 陶瓷复合材料。此外，用该技术还制备出 ZrB_2-ZrCx-Zr、MgO-Ni 等。该工艺的优点是工艺温度低，节能，易于控制陶瓷体形状及尺寸，且形成的陶瓷材料基本没有出现像烧结陶瓷的晶界相。

1.3.5　金属直接氧化制备陶瓷复合材料

金属直接氧化工艺（DIMOX）制备陶瓷复合材料为美国 Lanxide 公司于 1985 年首创，因此也叫 Lanxide 技术，由该技术制备的陶瓷复合材料也称 Lanxide 材料。Lanxide 工艺原理是基于一种高温熔融金属广义氧化现象。金属母材熔体在高温下与气、液或固态氧化剂，在特定条件下发生氧化反应，生成以固体产物为骨架基体，并含有 5%～30%（体积分数）三维连通金属的复合材料，制备出的材料有 Al_2O_3-Al、AlN-Al、ZrN-Zr 等复合材料。最典型的例子是铝镁硅合金熔体的直接氧化现象。铝液中掺入一定量的镁（0.3%～10%）和一定量的硅（0.5%～10%）。铝合金熔体在高温（1 000～1 400℃）与空气中的氧发生一种新的氧化过程，便制得 Al_2O_3/Al 系的 Lanxide 材料，其微观结构特点为三维连通骨架状的 α-Al_2O_3 构成基体，其上分布一定量三维贯通的铝合金。Al-Mg-Si 合金在高温（1 000～1 400℃）空气中，首先在表面形成 MgO 薄膜，接着形成 $MgAl_2O_4$ 薄膜于 MgO 层和铝熔体之间。Si 在熔体中会与 Mg 形成 Mg_2Si，降低其在熔体中的活性，促使反应：



$$3MgO + 2\ (Al) \longrightarrow Al_2O_3 + 3\ (Mg) \qquad (3.11\text{-}1)$$



$$MgAl_2O_4 \longrightarrow Mg^{2+} + 2Al^{3+} + 4\ (O) + 8e^- \qquad (3.11\text{-}2)$$

的发生，形成 α-Al_2O_3 在熔体库与 $MgAl_2O_4$ 膜之间，而使表面 MgO 和 $MgAl_2O_4$ 的双层氧化膜变薄。合金熔体中的 Mg^{2+} 通过蒸发、扩散到表面氧化膜顶层，与空气中的 O_2 发生反应：



$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO \qquad (3.11\text{-}3)$$

形成的 MgO 使表面氧化膜增厚。Al^{3+} 从铝合金熔体中扩散到 MgO 与 $MgAl_2O_4$ 的交界面发生反应：



$$4MgO + 2\ (Al) \longrightarrow MgAl_2O_4 + 3Mg \qquad (3.11\text{-}4)$$

形成 $MgAl_2O_4$ 而使 $MgAl_2O_4$ 层增厚。通过以上四个反应，表面氧化膜不断向前推进，不断形成 α-Al_2O_3，于是材料就连续生长。Si 存在于生成的 Al_2O_3 中，它与下面合金熔体相互扩散成为合金熔体的微观通道。在毛细管力作用下，铝熔体可以沿着 Al_2O_3 中的微观通道源源不断地输送到反应前沿，以保证材料的连续生长直到熔体基本消耗完毕。Lanxide 工艺的这种氧化过程具有渗透性，它可以氧化生长渗入由陶瓷颗粒或纤维、晶须组成的多孔预制体。Al_2O_3-Al Lanxide 材料的室温弯曲强度为 250～350 MPa，断裂韧度为 4～10 $MPa \cdot m^{1/2}$。使 Al_2O_3-Al 材料氧化生长渗入 SiC 颗粒组成的预制体形成了 SiC-Al_2O_3-Al 复合材料，其室温抗弯强度达 500 MPa，断裂韧度达 5.08 $MPa \cdot m^{1/2}$。使 Al_2O_3-Al 材料氧化生长渗入 CVD 涂覆的 Nicalon 纤维组成的预制体中，形成的纤维增强复合材料室温抗弯强度达 997 MPa、断裂韧度达 29 $MPa \cdot m^{1/2}$。

陶瓷复合材料的制备技术见表 3.11-1。

表 3.11-1　陶瓷复合材料的制备技术

基体状态	反　应	非　反　应
固态	自蔓延高温合成（SHS），Lanxide	热压烧结、热等静压烧结、微波烧结、无压泥浆渗透
液态	反应渗透、溶胶-凝胶、聚合物热解	熔体非反应渗透
气态	化学气相渗透	

1.4　陶瓷基体复合材料的研究开发方向

陶瓷基体复合材料主要的研究开发课题如下。

1）增强材料

① 开发强度高；

② 纤维的涂层。

2）界面结构

① 纤维/界面基体系统的控制与最佳化；

② 纤维涂层；

③ 纤维涂层前体的化学合成；

④ 界面的化学反应性；

⑤ 界面的力学性质及其与微细结构和微量化学的关系。

3）制造方法

① 有成本效益的制造方法特别是新方法如金属直接氧化法、CVI 法和液体渗入法；

② 接近成品体形状的成形加工能力。

4）材料的测试与工程特性

① 环境耐久性：耐腐蚀、耐侵蚀、耐磨蚀；

② 材料的鉴定与表征：热机械特性；

③ 性能的复现性性能特别是高温性能的评价法；

④ 性能分析和数据库的建立；

⑤ 力学性能试验方法的标准化；

⑥ 生产中和使用中的非破坏评价技术。

5）陶瓷复合材料件的设计方法和分析

① 设计方法，复合材料设计规范；

② CFCC 件的可靠性分析和在实际使用条件下使用寿命的预测；

③ 检验设计规范是否得到切实可行的示范件。

2 梯度功能陶瓷

随着工业的迅速发展，大量有毒工业废料以气体、液体和固体的形式被抛弃，造成了严重的环境污染，不仅严重影响了人们的身心健康，而且也制约了工业的进一步发展，因此，将有毒物质分离出来是摆在人们面前的一个重要的课题。将有毒物质分离出来不仅能使有毒物质变害为利，而且可回收利用废料，减小资源消耗。另外，在工业相分离中如：液-固相分离、液-气相分离和气-固相分离等均需大量的高效节能的过滤材料，因此，引起了许多科研院所对多孔陶瓷过滤材料研究开发的重视，加大了对各种多孔材料研究开发的力度。

梯度材料是20世纪90年代由日本东北大学平井敏雄教授和日本宇航技术研究所新野正之等在研究宇航用“热应力缓和梯度材料”中提出的。在同一种材料内从不同方向上由一种功能逐渐连续分布为另一种功能的材料称为梯度功能材料，简称梯度材料。1991年，由山东工业陶瓷研究设计院陈达谦教授、沈君权教授级高级工程师等将梯度材料这一概念引入多孔陶瓷中，提出了孔梯度材料。

目前孔梯度陶瓷材料的成形主要采用注浆成形。连续孔梯度陶瓷虽然具有优良的特性，但是制备工艺复杂，成本高。

注浆成形和溶胶-凝胶法是孔梯度陶瓷材料既经济又方便的成形方法，因此被广泛采用。但是，上述成形制备阶梯状孔梯度陶瓷时，各层是分别注浆而成，由于不同粒度层的干燥和烧成收缩不同，在制品的制备过程中常常出现层与层的分离现象，造成制品性能下降。另外在注浆成形过程中，浆料中的水是靠石膏模型最大限度吸出后成形的。浆料中的超细颗粒就会进入到粗颗粒层中，造成粗颗粒层孔径比预先设计要求的孔径小，导致渗透性下降，影响过滤效率。

本章吸取了注凝成形技术之优点及多孔陶瓷制备技术之特点，设想利用注凝成形技术制备孔梯度陶瓷材料。在实验中采用注凝成形技术通过研究解决以往工艺制备的孔梯度陶瓷材料层与层间产生的剥离现象，解决不同粒度层的颗粒相互渗透等现象，从而制备出适合注凝成形技术要求的不同粒度的 Al_2O_3 浆料，并制备高强、高渗透性的孔梯度陶瓷材料。

2.1 阶梯状孔梯度陶瓷材料性能研究

孔梯度陶瓷材料按孔的分布状况可分为连续孔梯度陶瓷和阶梯状孔梯度陶瓷。它和传统的均匀材料相比，具有明显的不均匀性，进而材料的气孔率、孔径、强度在材料的厚度方向呈现出独特的分布状态。本章主要对阶梯状孔梯度陶瓷材料与均匀多孔陶瓷材料的性能进行对比、研究和探讨。

2.1.1 阶梯状孔梯度陶瓷材料结构设计和性能研究

多孔陶瓷材料是根据颗粒堆积成孔原理制作，一般由骨料、结合剂和增孔剂三大部分组成，骨料及增孔剂的粒径对材料的孔径和孔的形状有着决定性的影响，通过对骨料和增孔剂的粒度、含量进行调节，可以改变孔的大小、多少和形状，把性能不同的多孔材料通过多层复合烧结，使材料性能在厚度方向呈现有规律的变化，可以有效地降低过滤阻力，提高材料对液体的通过量，阶梯状孔梯度陶瓷材料正是根据这个原理对材料结构和性能进行设计的，材料结构如图3.11-1所示。

根据多次实验，为达到较好的复合强度、结合性、液体通过量，较为理想的材料孔径-厚度分布曲线如图3.11-2，材料在厚度方向的压力差损失如图3.11-3所示。

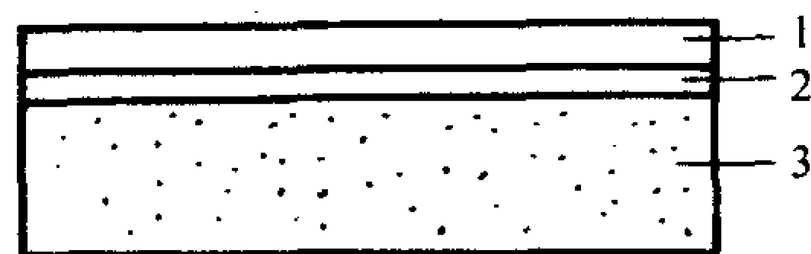


图3.11-1 孔梯度陶瓷材料结构图

1—表面膜，孔径为0.01～1 μm

2—中间层，孔径为5～10 μm;

3—大孔基材，孔径为50～200 μm;

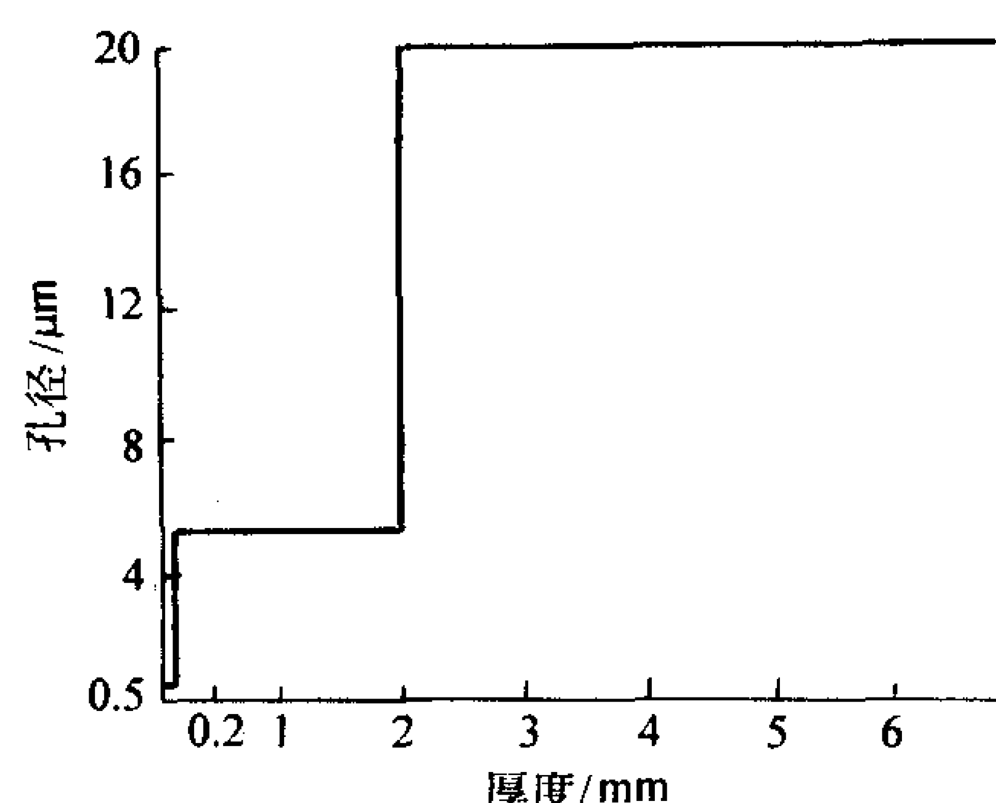


图3.11-2 阶梯状孔梯度陶瓷材料孔径-厚度分布曲线

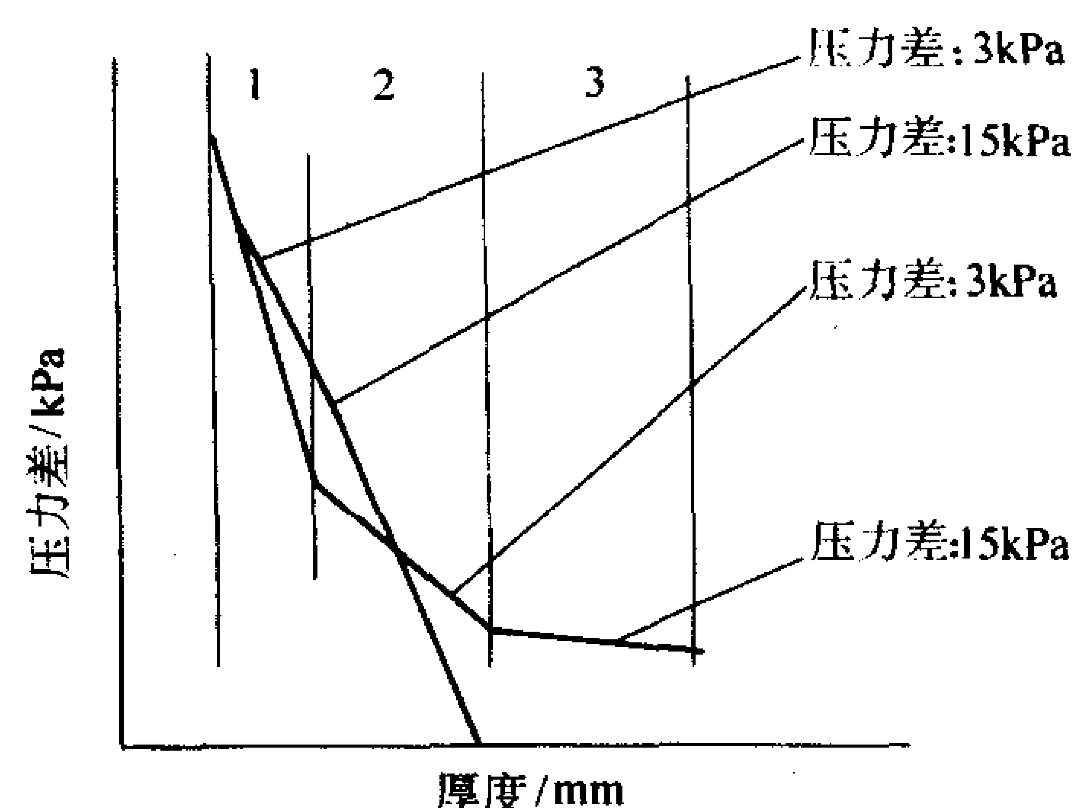


图3.11-3 材料在厚度方向的压力差损失

2.1.2 性能测试

取均匀材质的刚玉多孔陶瓷材料进行测试，对比性能，探讨各自的优缺点。具体比较结果见表3.11-2。

表3.11-2 两种陶瓷材料性能比较

样品名称	性能			
	显气孔率 /%	抗折强度 /MPa	渗透量 /mL·(cm²·s)⁻¹	孔径 /μm
阶梯状孔梯度陶瓷材料	90.9	40	0.1	1.0
均匀多孔陶瓷材料	8.3	65	0.04	2.3

2.1.3 研究探讨

从性能对比上看，颗粒堆积成孔方式制作的多孔陶瓷材料与阶梯状孔梯度陶瓷材料相比，气孔率、抗折强度较高，但渗透性较差，液体通过阻力较大。根据液体渗透量的计算公式，几个主要的相关因素如下：

$$Q = PSt/\eta\delta \tag{3.11-5}$$

式中，Q 为多孔陶瓷材料渗透量，mL/（$cm^2\cdot s$）；P 为多孔陶瓷材料渗透率，$mL\cdot cm\cdot Pa\cdot s/cm^2$；$S$ 为圆片材料的面积，cm^2；t 为试验时间，s；δ 为试样的厚度，cm；η 为试验温度下水的黏度，$10^{-1}Pa\cdot s$。

材料的渗透率 P 与材料的孔径、气孔率的大小以及孔的形状相关，阶梯状孔梯度陶瓷材料在厚度方向性能的独特分布，综合表现为材料的过滤阻力。各层次材料在厚度方向的过滤阻力以压力差表示（如图3.11-3所示），在厚度较大

的情况下，随着孔径的增加，材料的过滤阻力反而减小。均匀多孔陶瓷材料在相同的压力与温度下，η 与 Q 成反比关系，材料的过滤阻力以压降表示，具体情况如图3.11-3所示。由图3.11-3可见，在相同厚度的情况下，阶梯状孔梯度陶瓷材料过滤阻力远远小于均匀多孔陶瓷材料。因此，在设计产品的过程中，孔径较小时，在过滤压力和面积相同时，达到相同的渗透量，阶梯状孔梯度材料的厚度可以远大于均匀多孔材料的厚度，产品强度可大大提高，能有效地解决由于多孔陶瓷材料堆积成孔形成网络结构、渗透量与制品强度、寿命之间的矛盾，既能够达到产品的高强度、长寿命，又能够提高产品的渗透性。

2.1.4 影响微孔梯度陶瓷材料性能的因素

制品的渗透性与制品的气孔率 Ω、毛细管的弯曲度 T 和孔隙的比面积 Φ 有关。制品的渗透性与气孔率 Ω 成正比，与毛细管的弯曲度 T 和比面积 Φ 成反比。在孔梯度陶瓷材料中，颗粒粒度在过滤方向上呈梯度分布，因此孔径在过滤方向上也呈梯度分布，而气孔率的变化比较复杂。多孔陶瓷制品中除了占主导地位的颗粒堆积形成的孔以外，还有部分桥形孔和气泡。由于成形方法不同，桥形孔和气泡形成的比例也不同。如半干压成形方法，在成形过程中成形压力是影响制品气孔率的关键因素之一，随着成形压力的增大，气孔率不断减少。在半干压成形制品中，随着成形压力的增大，形成桥形孔的比例不断减少，因此该成形方法中桥形孔形成的比例与成形压力成反比，成形压力越小、颗粒形状越复杂成形时形成的桥形孔的比例越大，反之就越小。在注凝成形中，制品的气孔率与浆料的固体含量、表面特性以及浆料的黏度有关。这是由于有机添加剂和水在固体颗粒表面上形成一层水化膜，一方面使固体颗粒表面电位升高（静电稳定作用），另一方面，有机添加剂的有机长链在固体颗粒相互靠近时起到阻碍作用（位阻稳定作用）并且产生相互滑移，形成桥形孔的机会减少。

影响制品渗透性的一个因素是气孔的比面积 Φ。在气孔率一定的条件下，比面积越大，制品中毛细管的孔径越小，当流体经毛细管时受到的阻力越大，渗透性减少。

毛细管的弯曲度 T 是影响制品渗透性的另一个重要因素。毛细管弯曲度为流体流过多孔陶瓷时所经过的路径与多孔陶瓷在过滤方向的厚度之比。下面简要分析孔梯度陶瓷材料的毛细管弯曲度对制品渗透性的影响。

孔梯度陶瓷材料在成形过程中，浆料的黏度以及浆料的流速和在输料带的移动速度控制适当时，固体颗粒均匀地落在下层浆料的表面上。上下两层浆料的液体部分在接触面上相互胶溶，同时固体颗粒如同齿轮一样相互咬合形成一个完整的整体。在凝胶化过程中，浆料中的有机单体在引发剂和催化剂的作用下，在整个制品中形成网络结构，使多层微孔梯度陶瓷材料形成一个完整的整体。从图3.11-4中可以看出不同粒度层在叠加过程中层与层之间界面清晰。孔梯度陶瓷材料毛细管弯曲度在同种粒度层中没有变化，而在不同粒度层的界面上变化是非常显著的，如图3.11-4所示。从图中可以看出，随着颗粒粒度的增大，毛细管弯曲度呈阶梯状变化。在不同粒度层的界面上的毛细管弯曲度随着工艺方法以及工艺条件的变化而变化。在成形过程中，由于颗粒堆积，小颗粒进入大颗粒所形成的山谷中，这样在不同粒度的界面上形成一个过渡层，其厚度为 t，如图3.11-4所示。在理想的情况下，毛细管弯曲度 T 随着过渡层的厚度 t 阶梯状上升或下降的趋势，如图3.11-4①和图3.11-4②所示。在成形过程中，小颗粒进入大颗粒形成的空隙中时，则导致过渡层 t 中的毛细管弯曲度升高，过渡层的厚度增大，如图3.11-4③和图3.11-4④所示。在成形过程中，如果不同粒度的颗粒相互渗透则会导致过渡层毛细管弯曲度升高，如图3.11-4③所示；如果在不同粒度层的界面上有气泡存在或形成大量的桥形孔，则会导致过渡层的平均孔径和气孔率升高，使过渡层毛细管弯曲度减少，如图3.11-4④所示。本实验制备的孔梯度陶瓷材料的毛细管弯曲度曲线符合图3.11-4②所示的情况。这是由于：一方面本实验采用不同粒度的浆料叠加起来的，因此毛细管弯曲度曲线为阶梯状；另一方面虽然层与层间的界面清晰，但是在成形过程中由于波动在过渡层的整个面积上产生微观的凸凹不平，这样不仅不会影响制品的渗透性，而且有利于提高强度。

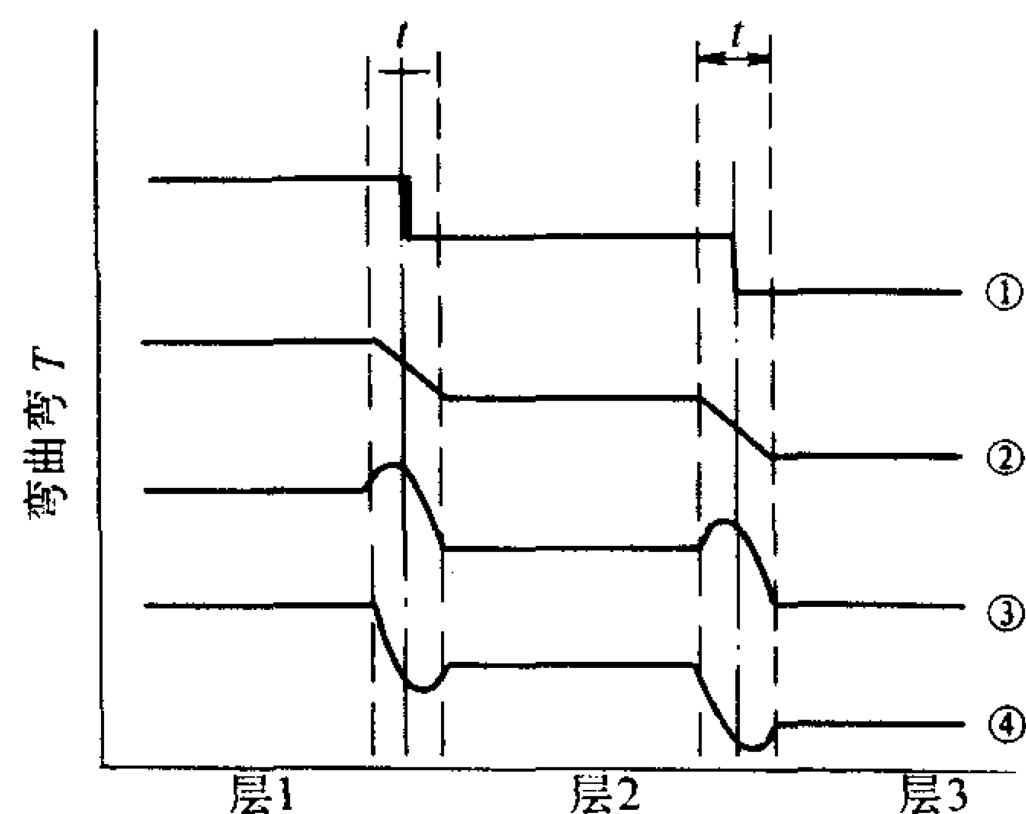


图3.11-4 不同粒度层的界面上毛细管弯曲度 T 的变化情况示意图

2.1.5 影响微孔梯度陶瓷材料强度的因素

如上所述，孔梯度陶瓷材料是由不同粒度的多孔陶瓷层复合而成的，层状材料的强度是由组成层状材料本身的强度和层与层之间的结合强度所决定的，材料本身的强度是由材料的性质所决定的，层与层之间的结合强度是由许多因素决定的，如制备方法、层与层之间的微观结构以及干燥和烧成工艺等。孔梯度陶瓷材料的制备方法是靠浆料逐层叠加而成的，因此需要控制浆料的黏度以及每层叠加时的时间间隔。浆料是影响孔梯度陶瓷材料成形与制品性能的重要因素。在研究中发现，孔梯度陶瓷材料的成形浆料的黏度应控制在0.30～0.80 Pa·s的范围内。在成形过程中，当输料带的移动速度与浆料从料嘴流出速度的水平分量 V 相等时，浆料在流出料嘴后垂直落到模具中，这样保证孔梯度陶瓷材料层与层之间的接触面平整。当浆料的黏度低于0.3 Pa·s时，浆料从料嘴流出的速度比较大，这时料嘴的移动速度难以与之保持一致，如果料嘴的移动速度低于浆料流速的水平分量时，一方面，浆料在料嘴处聚集，另一方面，浆料存在一个过剩的水平速度 $V=V_0-V$ 时，这两方面的共同作用使底层浆料被挤压，在两层浆料中间形成波浪形的接触面。当料嘴的移动速度大于浆料流速的水平分量时，浆料将产生一个与浆料流速的水平方向分量相反的流速，即 $V=V_0-V_1$。这样浆料将拉动底层浆料流动，同样破坏层与层接触面的平整度。当料嘴的移动速度过大时，将使成形层产生空洞、出现不连续现象。当浆料的黏度高于0.8 Pa·s时，由于料嘴比较狭窄，浆料的黏度较大，浆料流出的速度比较狭小，成形时容易在层与层之间产生封闭气孔，影响孔梯度陶瓷材料的强度，也会影响该材料的渗透性。从上述分析可知，本实验中所获得的孔梯度陶瓷材料的毛细管弯曲度曲线符合图3.11-4①和图3.11-4②中所述的理想状态。孔梯度陶瓷材料的渗透性[在理想状态下如图3.11-4①、图3.11-4②所示]是由第一层（超滤层）决定的，但制备过程中实际是由层与层间的过渡层决定的。单从渗透性来看，图3.11-4①、图3.11-4②和图3.11-4④均会得到同样的结果，图3.11-4①和图3.11-4②的微小差别有待于以后进一步研究，而图3.11-4①、图3.11-4②与图3.11-4④之间的差别可以从强度方面来判断，因为在普通制备过程中，过渡层中会存在着大量的气泡和桥形孔，导致

孔梯度陶瓷材料的强度下降。因此，采用注凝成形技术制备孔梯度陶瓷材料是一种理想的方法。

2.2 梯度陶瓷的制备方法

具有孔梯度的多孔陶瓷的制备方法主要有成孔剂梯度排列法、有机前驱体浸渍法以及沉淀生成法等。

2.2.1 成孔剂梯度排列法

此方法就是将混有不同粒径成孔剂的骨料按成孔剂粒径从大到小的顺序一层一层地平铺在模具内，经过压制成形、干燥和烧成而制得孔梯度多孔陶瓷。

工艺流程是：

① 骨料的配料→球磨→干燥→制成不同粒度的料分别堆放→陈腐；

② 成孔剂→制成不同粒度分别堆放；

①、②→将相同粒度的骨料与成孔剂充分混合均匀→按照粒度由大到小的顺序将混合好的料一层一层地平铺在模具内→压制成形→干燥→烧成→制品。

此方法的工艺关键有以下几个方面。

(1) 成孔剂与骨料的混合

为使多孔陶瓷制品的气孔分布均匀，混料的均匀性非常重要，否则制品易出现大孔和空洞甚至塌陷的现象，研究人员在这方面做了许多努力。Sonuparlak 等采用两种不同的混料方法解决了上述问题，其中之一是，如果陶瓷粉末很细，而造孔剂颗粒较粗或造孔剂溶于黏结剂中，可以将陶瓷粉末与黏结剂混合造粒后，再与造孔剂混合。另一种方法是将造孔剂和陶瓷粉末按一定比例混合制成料浆，然后喷雾干燥。

(2) 压制成形

为防止小粒度的料进入大粒度料中，每铺完一层料要轻轻将料压一下使其表面致密后再铺下一层料，待料全部铺完后，再用压力机压制成形。

(3) 烧成

多孔陶瓷的烧结制度主要取决于原料、成孔剂及后制品所需的性能。烧成的关键是成孔剂的排除阶段。在此阶段应采用慢速升温和合理的保温措施，一方面使成孔剂充分地燃烧；另一方面将燃烧产生的气体缓慢地排除掉。若升温过快或保温不足，会造成制品开裂、变形以及有成孔剂残留等现象。

此方法的优点在于工艺简单，操作方便，设备简单，缺点是孔的形状不规则且孔径的连续变化性较差。另外，该方法适用于形状简单制品的制备，难以用来制备复杂形状的制品。

2.2.2 有机前驱体浸渍法

有机前驱体浸渍法是指将处理好的不同孔径的有机前驱体（通常选用聚氨基甲酸乙酯泡沫塑料）分别浸入预先制备好的陶瓷浆料中，反复多次，排除气体，使浆料充分浸润有机前驱体，然后排除多余浆料，并反复液压，以使浆料均匀附着在前驱体上，然后按孔径从大到小的顺序叠放在一起，经干燥烧成即可得到孔梯度多孔陶瓷。

其工艺流程如下：

① 选择不同孔径的前驱体→预处理；

② 陶瓷原料的制备→调成浆料；

①②→分别浸渍浆料→排除多余浆料→叠放→干燥→烧成→制品。

该种制备方法的工艺关键如下。

(1) 前驱体的选择和预处理

要求有机前驱体具有亲水性强、弹性高、抗拉强度高、气孔率高及具有三维网架结构、挥发及焦化温度低、网络间膜尽量少等特性。前驱体具有高的弹性和抗拉强度，浸渍浆料后不会被撕破，并能够回弹，以免塌陷而造成堵孔，影响实用性能。若前驱体网络间膜较多，在浸渍时网络膜上会残留多余浆料，导致制品堵孔。因此，对于有较多网络间膜的前驱体应采取预先处理以除去网络间膜，即将前驱体浸入10%～20%浓度的 NaOH 溶液中，在 40～60℃温度下水解处理 2～6 h，然后又反复揉搓并用清水冲洗前驱体并晾干。

(2) 浆料制备

要求浆料除具备一般陶瓷浆料性能外，还需具有尽可能高的固相含量和较好的触变性。高的固相含量和黏结性可以使陶瓷颗粒最大限度地附着在前驱体丝网上，从而能够提高制品的机械强度。同时要求浆料触变性较高，以便在浸渍浆料和排除多余浆料时，通过剪切作用降低浆料黏度，提高浆料流动性，以便于成形；而在停止成形时，浆料稠度升高，流动性降低，附着在丝网上的陶瓷颗粒易固化和定型，否则浆料流动易造成坯体整体均匀性下降，甚至堵孔等。

(3) 浆料浸渍过程

浆料的浸渍方法有常压吸附式、真空吸附法、机械液压法及手工揉搓法等。无论采用哪种方法浸渍浆料，均要求浆料浸渍均匀，使陶瓷颗粒充分附着在前驱体上，否则在烧后会出现溶洞或塌陷。浸渍后用滚压或离心等方法将多余的浆料排除，并反复揉搓，使陶瓷颗粒均匀分布在前驱体上，防止堵孔。成形后的坯体容重在 0.4～0.88 g/cm^3 范围内较为合适。

(4) 烧成

烧成的关键是使有机前驱体充分地排除，在前驱体排除阶段应采用慢速升温并适当地保温，使有机物缓慢而充分地排除。若升温过快，会造成开裂和粉化现象。此方法的优点在于工艺简单，操作方便，无需复杂设备，制品的孔径大小及变化可通过选择有机前驱体来确定。但该方法的缺点是制品的性能受有机前驱体的影响较大，尤其是我国生产的聚氨基甲酸乙酯泡沫塑料在弹性及抗拉强度上，均较国外有很大差距。另外，浆料的制备及其性能的调整也是一项较困难的工作，在一定程度上影响了前驱体法生产的孔梯度多孔陶瓷性能的提高。

2.2.3 沉淀生成法

结合梯度功能材料和多孔陶瓷制备技术之特点，用沉淀生成法来制备孔梯度陶瓷。即将不同粒度的成孔剂粉末置入同一制备好的陶瓷浆料介质中，则会出现共同沉淀。由于不同粒度的成孔剂的沉淀速率不相同，可以获得不同粒度的成孔剂组分连续变化的沉积层，经干燥成形处理后再烧结即可获得具有孔梯度的多孔陶瓷材料。

此方法的工艺关键是：既要保证陶瓷颗粒与成孔剂颗粒同时沉降，又要使成孔剂能均匀地分布于沉积层中。

此方法的优点是生坯的性能较稳定，并且孔的形状较规则。缺点是工艺过程及设备复杂。此方法还有待于进一步的研究。

均匀多孔陶瓷材料工艺流程如图 3.11-5 所示。

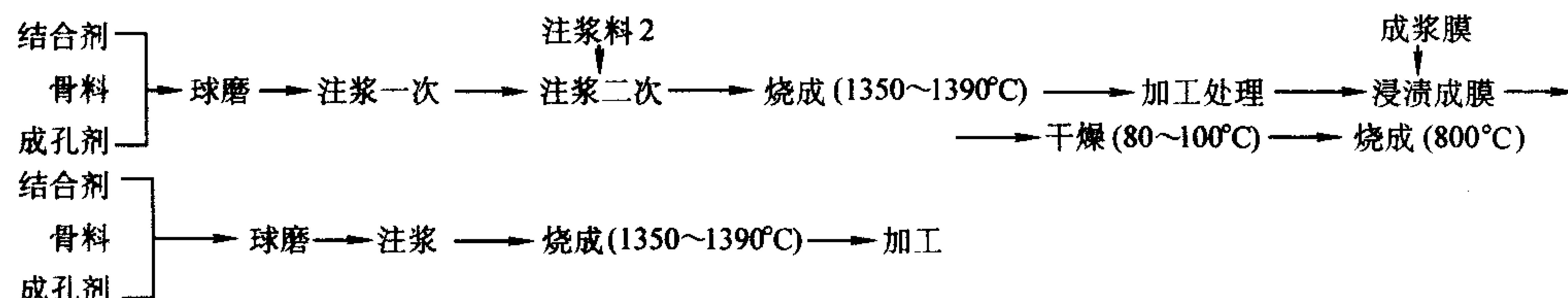


图 3.11-5 均匀多孔陶瓷材料工艺流程

2.3 梯度陶瓷的应用

在过去的几十年中，对孔梯度陶瓷的研制十分活跃，目前孔梯度陶瓷已在饮料、乳制品制造、石油化工、医药、农药、生物工程和环保部门得到广泛的应用，近几年已大量应用于气体分离（或催化分离）以及高温烟气除尘方面。

2.3.1 孔梯度多孔陶瓷

随着多孔陶瓷制备方法和技术的不断提高，其孔径从毫米级到埃米级，气孔率为 20% ~ 85%，气孔孔径由均匀化到具有孔梯度。梯度材料是日本学者新野正之、平井敏雄和度边龙三等于 1987 年首次提出的。所谓梯度材料就是在材料的制备过程中，选择几种不同性质的材料，连续地控制材料的微观要素（包括组成、结构和空隙在内的形态与结合方式等），使界面的成分和组织呈连续变化，因而材料内部的热应力大为缓和，使其成为可在高温环境下应用的新型耐热材料。1991 年，由山东工业陶瓷研究设计院陈达谦、沈君权等教授级高级工程师将这一概念引入至多孔陶瓷中，提出了孔梯度材料。孔梯度多孔陶瓷是多孔陶瓷的一种，由于具有良好的耐高温、耐腐蚀和化学稳定性等特性，而且其中的孔呈梯度连续变化，所以特别适用于温度高、具有腐蚀性等流体中含有微细粒子的分离。

2.3.2 在食品和饮料工业过滤中的应用

孔梯度陶瓷可用于饮料工业中啤酒的冷过滤灭菌、果汁的澄清和滤菌，以及各类酒和新配葡萄酒的滤清和杀菌，在食品工业中乳蛋白、乳酪清的浓缩，杀菌。陶瓷膜可用 120℃ 的蒸汽杀菌，用次氯酸钠等进行充分洗涤，例如在蛋白分离中，处理液中的某些成分在 1 h 内形成助滤层，过滤效率达 90%以上。为了提高杀菌能力，一般需在表面被覆银。

2.3.3 连续化水处理方面的应用

由于陶瓷膜具有耐高温、高强度等特点，可广泛应用于污水处理，如糖蜜排液、鱼贝类的煮汁液、鱼肉类的水解液等污水的处理。应用孔径为 0.05 μm 左右的氧化铝陶瓷膜，可彻底清除糖蜜排液中的浑浊物质，其透过速度是有机膜的 4 倍。多孔陶瓷由于具有分离、分散、吸收以及流体接触等功能，已广泛应用于化工、石油、冶炼、纺织、制药等工业部门。与传统过滤材料相比，过滤阻力低，分离效率高，且反洗效果好，不易引起堵塞。过滤过程：流体中含有微粒子时，使这些流体通过具有孔梯度的多孔体，其所含微粒即被多孔体一层一层地过滤。这是由于比多孔体微孔孔径大的微粒被直接阻挡于多孔体的表面，而比表面孔径小的微粒进入多孔体内部后遇到比它小的孔径时，再次被阻挡在孔外，从而使得流体充分地被澄清、过滤。

3 光子带隙材料

光子晶体（photonic crystal）是一种介电函数的光学亚波长周期结构，当光入射到该晶体时，一定频率的光将被这些周期结构所散射而不能通过，使透过谱形成一定宽度的禁带。

光子晶体由于具有光子带隙结构，产生了许多崭新的物理性质，如光子禁带、光子局域、光的超棱镜效应和负折射效应等，这些特性使得抑制自发辐射、无阈值激射和直角光波导、镜像折射等都可能在光子晶体中实现，这无疑开辟了凝聚态物理和量子电动力学新的研究领域。光子晶体的崭新性质激起了人们对它的理论和实验研究的广泛兴趣。自 1990 年理论研究指出金刚石结构有完全光子带隙以来，光子晶体已成为当今世界范围里的研究热点之一，1999 年，国际科学委员会将光子晶体列为本年度世界十大焦点研究领域。人们从各个角度展开了对它的理论和实验研究，取得了迅速的发展，尤其是介电常数呈三维周期性排列的光子晶体的理论研究和实验制作更受到高度重视。不同于半导体，由于不存在天然的光子晶体，光子晶体实验研究的发展完全依赖于人工亚光学波长结构制作技术。对可见光波段，就目前的技术水平，亚波长结构制作还是一项挑战性工作。因此，光子晶体理论计算的结果多数先用技术上较容易实现的微波区实验进行证实，所以实验制作方面的多数报道都在微波、毫米波和红外波段。

光子晶体的一个重要特点是能够产生光子带隙。光子带隙（Photonic Bandgap，PBG）结构是一种具有带阻特性的微波结构，它可以在一定频段内抑制电磁波的传播，而且具有很宽的阻带范围。如果使用 PBG 结构来代替短截线或其滤波元件，就可以提供比短截线要宽很多的阻带宽度，利用这种特性，可以在更宽的频率范围内抑制高次谐波，提高整个功率放大器的效率和输出功率，而且设计和制造都比较简单。

光子带隙结构由 Yablonovitch 在 1987 年提出，其基本工作原理是：电磁波在具有周期结构的材料中传播时，会受到调制，形成能带结构，能带结构之间可能出现带隙。当电磁波的工作频率落在带隙中时，由于带隙中没有任何传输态存在，任何方向的入射波都会发生全反射。因此，光子带隙结构具有带阻特性，同时，光子带隙结构还改变通带内的传播常数。光子带隙结构最初应用于光学领域，后来扩展到其他领域，现从可见光到红外都有研究，在微波和毫米波频段也有应用。PBG 结构可以采用金属、介质、铁磁或铁电物质植入衬底材料，或者直接由各种材料周期性排列而成。目前国内外所提出的光子带隙结构多种多样，一维和二维的平面带隙结构由于易于实现且便于集成，因而在微波、毫米波集成中得到了广泛的应用，如已应用于滤波器、谐振器、放大器等各种电路中。另外，光子带隙结构还是一种慢波结构，可用来减小器件的体积。

光子带隙分为完全带隙和不完全带隙。所谓完全带隙，是指光在整个空间的所有传播方向上都有能隙，且每个方向上的能隙可以相互重叠；不完全带隙，是指相应于空间各个方向上的能隙并不完全重叠，或只在特定的方向上有能隙。光子晶体的带隙（即完全带隙或不完全带隙）主要取决于其晶格类型、组成材料的介电常数（或折射率）配比以及高介电常数（或折射率）材料的填充比等。光子带隙材料如图 3.11-6 所示。

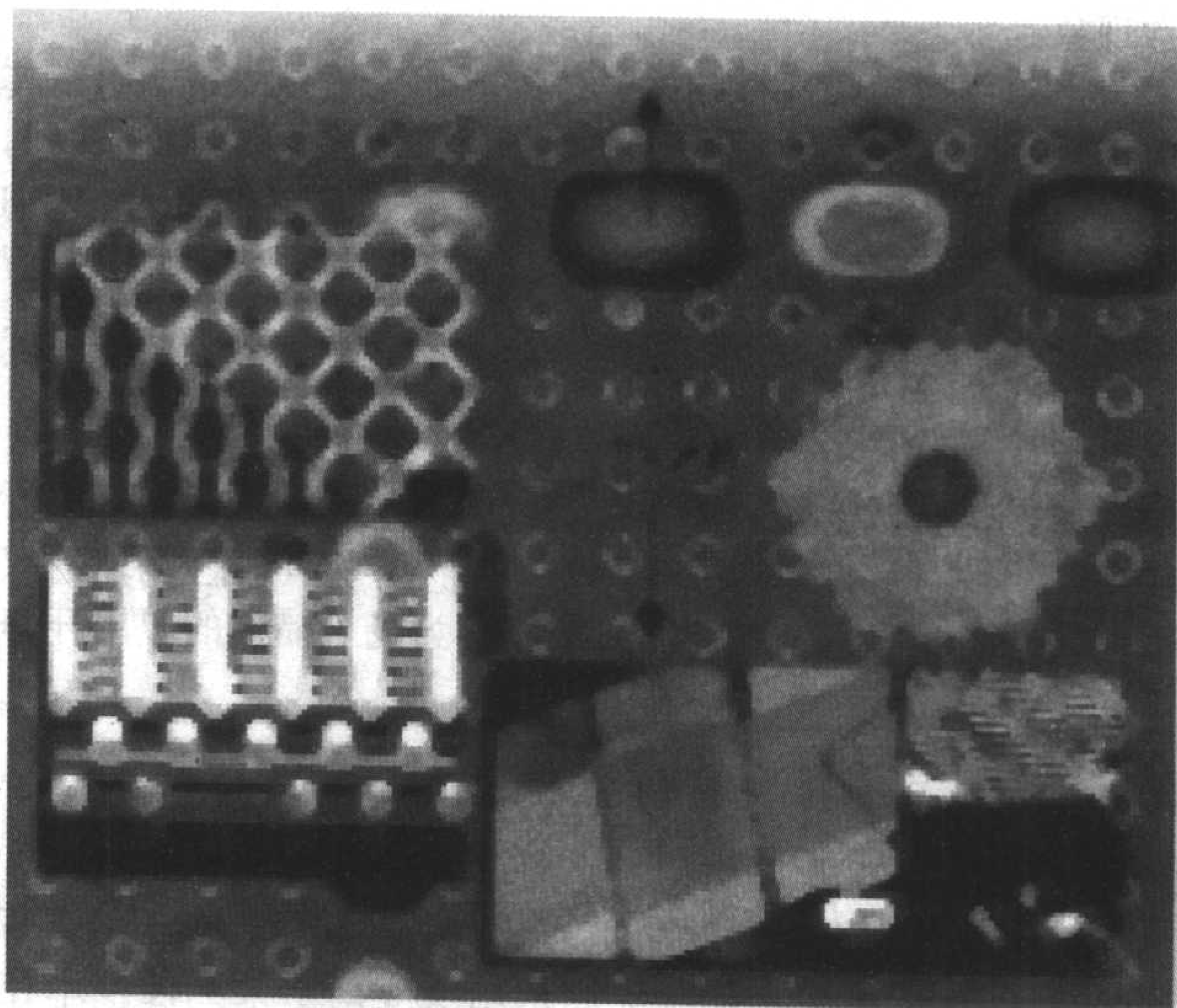


图 3.11-6 光子带隙材料

3.1 光子晶体的特征

3.1.1 光子带隙

在半导体晶体中，原子排布的晶格结构产生的周期性电势场影响着在其中运动电子的性质，由于原子的布拉格散射，在布里渊区边界上能量变得不连续，出现电子带隙。在光子晶体中，由于介电常数在空间的周期性变化，也存在类似的周期性势场。当介电常数的变化幅度较大且与光的波长相比拟时，介质的布拉格散射也会产生带隙，即光子禁带，相应于此带隙区域的那些频率的光在某些方向上是被严格禁止传播的。在光子带隙内，不存在任何电磁波传播的模式，这将显著地改变光与物质相互作用的方式。其中最引人注目的是抑制原子分子的自发辐射，即如果一种原子的自发辐射频率正好落在光子能隙中，这种原子的自发辐射会被抑制。当原子分子的激发态能量位于光子带隙内时，它们将不能跃迁回基态。

3.1.2 光子局域

与半导体一样，光子晶体中引入杂质和缺陷时，与缺陷态频率相吻合的光子就会被局域在缺陷位置，而不能向空间传播。如果该缺陷为点状，处于该缺陷位置的光，一旦偏离该缺陷，就将遇到一种完善晶体，该晶体又会把光推回；如果缺陷是一条线，频率在光子带隙内的光将被限制在这一线缺陷内部传播，即使线缺陷有90°的拐弯，光也必然跟着拐弯。如果该缺陷为Y型，则光就会被分成两路传播。因此，可通过调节缺陷的结构、大小来控制缺陷能级在光子带隙的位置，从而实现光子局域。

3.1.3 其他特征

在半导体晶体中，电子能带上部出现负的有效质量态（the hole band），下部出现正的有效质量态（the electron band），而且半导体中，能带带隙区域附近，Bloch电子变得类似于自由电子（free-electron like），因此，对该区域采用有效质量近似模型。同样，在强周期性调制的光子晶体中，也出现类似的现象，即在光子带隙附近，尽管周期性点阵的强散射，但Bloch光子同样变得与自由光子类似，因而对该区域也采用一个有效相折射率$|n_{eff}| \leqslant \max(n_1, n_2)$近似。这样，在光子带隙附近区域的光的传播可用Snell定律来描述，在带隙附近区域的一些异常光学传播行为，如超棱镜效应、负折射串等均可得到解释，即有效相折射率是由光带结构确定的，它可能是负值或非整数（1ess than unity），导致上述异常现象。

当单色激光束通过胶体晶体组成的光子晶体时，由于其Bragg衍射的散射光呈各向异性，沿着Bragg衍射锥面传播的光束被衍射，这样，在透射谱中存在着暗环，称之为Kossel线。不同的晶面有不同的环，每一个环的轴垂直于相应的衍射平面，因而利用Kossel线上每个环的半角宽度，根据可推出晶体的面间距d（λ为入射波长，n_e为交替晶体的有效折射率）。

另外，在低于光子带隙频率范围，理论和实验还发现有较大的双折射现象，这种双折射比石英等各向异性晶体的双折射大得多。总之，奇特的光学效应为光子晶体的应用开辟了广阔的领域。

3.2 光子带隙材料的制备方法

3.2.1 精密加工法

第一个具有完全带隙的光子晶体结构是Yablonovitch研究小组于1991年实现的。他们采用反应离子束刻蚀技术在一块介电材料的表面以偏离法线35.26°的角度从3个方向钻孔，各方向的夹角为120°。该方法的挑战之一是当孔钻得较深，并彼此交叉时，孔就会产生位置偏离，从而影响其周期性结构。Ho等提出如图3.11-7所示的木堆结构（woodpile structure），即用介电柱的多层堆积形成有三维完全带隙的介电结构。Özbay等用铝棒堆积成这种woodpile结构，在12～14 GHz频率处有完全光子带隙。这种woodpile结构的缺点是工艺比较烦琐，且结构的周期准确性难以保证。Özbay等又发展了逐层叠加结构（1ayer-by-1ayer structure），即先制造出各向异性的二维Si/SiO_2层状结构，然后以woodpile structure的周期结构形式进行逐层叠加，即四层形成一个周期。以后又发展了许多堆积层材料。主要有硅基（如Si/SiO_2，α-Si/SiO_2，Si/SiN）、Ⅲ-Ⅴ族半导体基（如GaAs/Al_xGa_yAs）、聚合物/陶瓷基（如PMMA中填充SiCN陶瓷、环氧光刻胶/TiO_2陶瓷）、金属基（如不锈钢/空气孔）和介电金属基等。采用的加工技术也多种多样，如半导体微加工技术进行逐层表面微加工、X刻光技术、water-fusion技术和全息光刻技术等。用这些方法对不同的材料进行微加工，实现的光子禁带波长范围差异很大，从微波到近红外区不等。

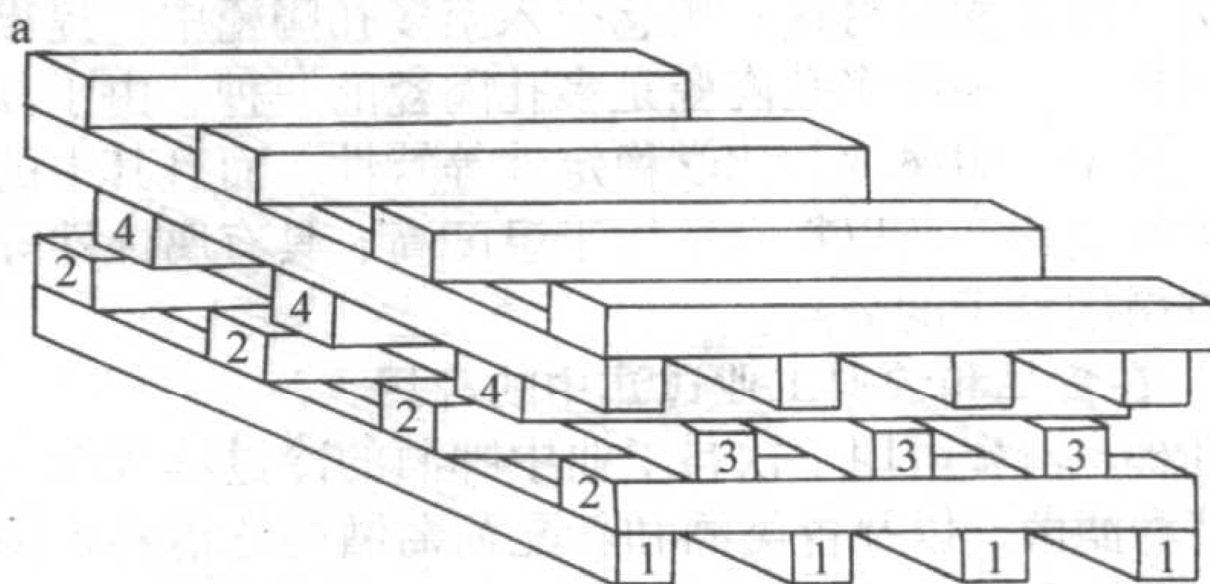


图3.11-7 三维光子晶体木堆结构示意图

3.2.2 反蛋白石结构法

自1997年Velev等首先用经阳离子表面活性剂CTAB浸泡过的聚苯乙烯颗粒形成的胶体晶体为模板，合成了含三维有序排列的空气球的二氧化硅反蛋白石材料以来，人们已相继合成出了各种含三维有序大孔的无机物、有机聚合物等反蛋白石结构（图3.11-8），并尝试其作为光子带隙材料的应用。

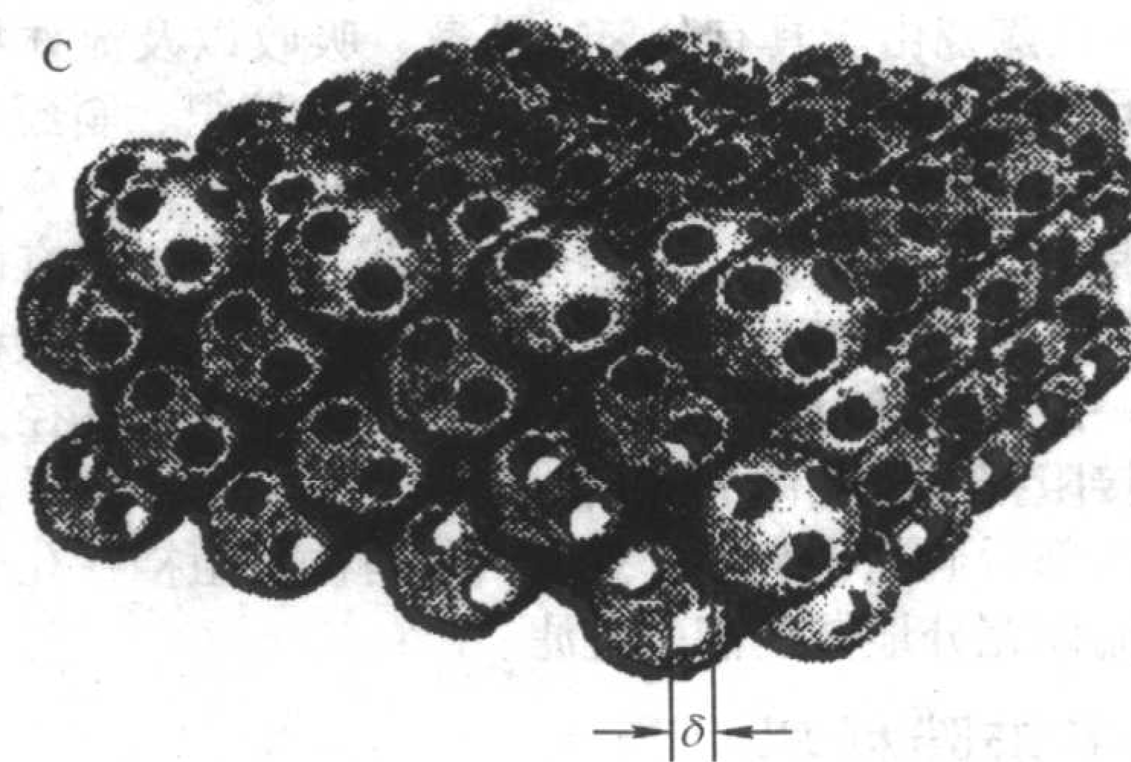


图3.11-8 反蛋白石结构示意图

（1）无机物反蛋白石结构

除了二氧化硅反蛋白石结构外，Judith等用离心场形成的聚苯乙烯胶体晶体为模板，合成了孔径在120～1 000 nm可调的含三维有序空气球的二氧化钛反蛋白石结构，由于TiO_2比SiO_2有较高的折射率，具有更强的光子带隙效果。Holland等直接使单分散的聚苯乙烯颗粒在布氏漏斗上以负压作用有序堆积成胶体晶体，然后向其孔隙中渗入氧化硅、氧化钛、氧化锗、氧化铝的前驱液，煅烧后制得含三维有序大孔的各种金属氧化物材料。1999年，Velev等将直径为15～25 nm的金胶体粒子渗入到聚苯乙烯胶体晶体中，在300℃下煅烧得到三维有序大孔的金属金反蛋白石结构。

Zakihidov等以单分散的SiO_2胶体晶体为模板，制得了石墨、金刚石及玻璃态的有序多孔碳。与蛋白石材料一样，这种材料也会显示出强烈的颜色效应，并尝试用作光子带隙材

料。Vlasov 等以 SiO_2 胶体晶体为模板，制得了硒化镉（CdSe）有序大孔量子点阵固体材料。类似地，Blanco 等以 SiO_2 胶体晶体为模板，用化学气相沉积法向其空隙填入硅，形成纯硅反蛋白石结构的光子晶体，这两种半导体反蛋白石结构可用作半导体光子带隙材料，有利于与半导体微电子器件集成。总之，无机物或金属材料反蛋白石结构的形成都是在牺牲胶体晶体模板的情况下制得的，为了寻找更廉价的模板材料，Imhof 等用乳液液滴作为模板，在混合溶剂中制得了含三维有序孔的二氧化钛，这种模板成本较低，但孔的尺寸受到一定限制。

（2）有机聚合物反蛋白石结构

有机聚合物反蛋白石结构的制备大多采用单分散的无机二氧化硅胶体晶体为模板，其空隙中渗入单体，聚合后，通过溶解使模板去除。如 Johson 等以单分散的 SiO_2 胶体晶体为模板。制得了孔径在 15 ~ 35 nm 的 DVB-EDMA 共聚物的有序孔材料；用类似方法还可制得孔径在 150 ~ 300 nm 的聚苯乙烯有序孔材料和孔径在 200 ~ 400 nm 的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯以及聚氨酯多孔聚合物。

以上这些方法与无机多孔材料的制备相似，即牺牲模板制得孔。目前已发展了一些新方法不用模板，直接形成三维有序孔的聚合物反蛋白石结构。Srinivasarao 等将螺线状（coil like）聚合物（如聚苯乙烯）溶解在密度小于水的易挥发溶剂（如苯或甲苯）中，然后将形成的稀溶液倾倒在斜面的玻璃上，让潮湿空气流过其表面，结果蒸发的溶剂与流动的潮湿空气之间产生热毛细对流，在聚合物膜中形成三维有序排列的大孔，其孔径可通过改变表面流动的气流速度调节。Jenekhe 等将 rod-coil 类型的聚苯基喹啉-聚苯乙烯双嵌段共聚物在二硫化碳中自组装成孔径为几微米的空心球形胶束，如图 3.11-9 所示，这些胶束再进行长程自有序密堆，形成三维有序的大孔结构。若向该体系中加入富勒烯（C_{60} 或 C_{70}），同样也能形成三维有序的孔结构，该结构易产生光子带隙。R.Tao 采用电流变技术也制得了含空气球三维有序排列的聚合物。其方法是对成分与泡沫塑料类似的聚酯树脂施加电场，树脂在电场的作用下，发生化学反应并产生气泡，同时树脂的黏度迅速增加，气泡被封于其中。因树脂的介电常数大于空气球，使得空气泡被诱导极化，其诱导偶极作用力促使气泡以周期性排列。空气泡的大小及形成的点阵结构形式可通过电场强度、温度以及树脂中固化剂的量来调节。

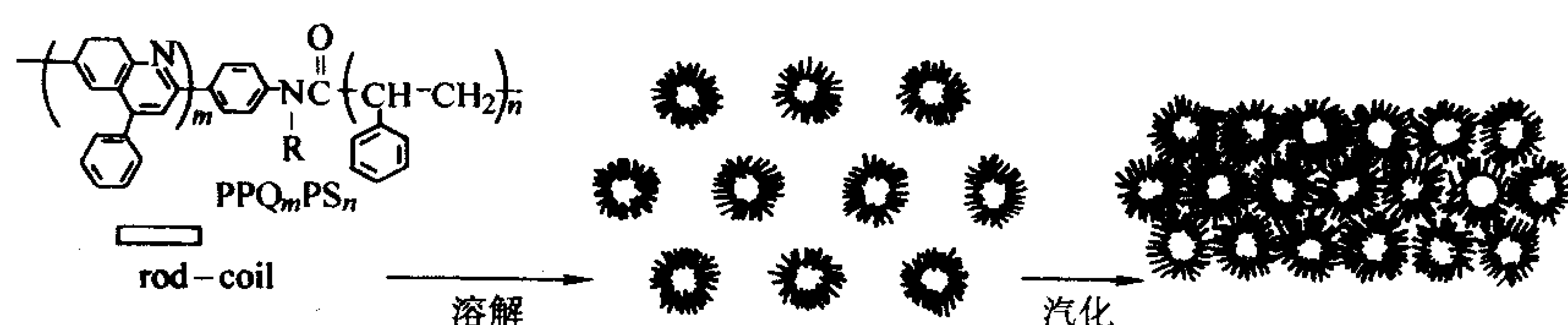


图 3.11-9　rod-coil 双嵌段共聚物自组装成有序多孔材料示意图

3.2.3　胶体晶体法

人们很早就发现，将表面带同种电荷的胶体颗粒（如非晶二氧化硅微球、聚苯乙烯微球等）按一定的体积浓度分散于去离子水（或溶剂）中，由于颗粒表面之间的电荷相互作用，结果使得颗粒能自动聚集排列成类似于原子晶体结构排列方式的晶体，称之为胶体晶体。自然界就有这种胶体晶体的例子，如非晶二氧化硅微球排列成的蛋白石，这种蛋白石材料在光照下转动时，可显示出美丽的色彩，具有独特的光学、几何及物理性能。

当胶体晶体中微球的直径与光波长相当时，该晶体可作为光子带隙材料。利用胶体晶体制备光子晶体具有较多优点。第一，工艺简单，易于制备，可通过外界条件控制单分散颗粒的自组装过程，得到多种晶体结构。如体系中胶体颗粒的体积分数较高时，胶体悬浮颗粒以面心立方（fcc）点阵堆积；当体积分数较低时，则倾向于体心立方（bcc）点阵堆积；大粒径与小粒径微球的二元混合胶体悬浮物将以熵驱动相分离，形成一个更大微球的密堆排列；粒径比约为 0.58 的二元硬球混合物，将堆积形成复杂的 AB_2 和 ABB 点阵结构，其占空比 > 74%。第二，胶体晶体的有序度可以容易地控制，有利于研究晶体的有序度与带隙宽度的关系。第三，可通过胶体颗粒的粒径和排列方式灵活地设计晶体的点阵参数，使光子带隙的位置有很宽的变化范围（从可见光到红外、微波区等）。第四，可得到大面积的样品。第五，胶体颗粒有较光滑的表面、球形几何及较小的分散度（< 5%），因而对光呈几乎完美的散射，而且其光吸收系数十分小，光散射几乎是弹性的。

胶体晶体中单分散二氧化硅（SiO_2）和聚苯乙烯（PS）颗粒是目前最广泛使用的制备光子晶体的材料。胶体颗粒的聚集过程主要包括重力沉降、扩散和结晶等。人们已采用了许多方法来制备高质量的胶体晶体，目前主要有以下几种。

（1）准平衡蒸发法

当样品池的底面积远大于其高度时，在室温和室内相对湿度下，水的蒸发速度太快，悬浮颗粒来不及弛豫到其正常的点阵点处。Sun 等提出了用准平衡蒸发沉降技术来得到高质量的晶体结构。他们是让聚苯乙烯（PS）胶体颗粒沉降在较高的相对湿度（约 90%）下进行，待沉降过程即将结束时，其相对湿度再降至与室内湿度接近，这样，表面与内部的水分被蒸发而不引起晶格点阵变形，得到高质量的 PS/空气型晶体结构，其介电常数配比比 PS/水大 30%，具有较强的光子带隙效果。

（2）毛细作用力组装法

这种方法是以两相互不相溶的液体分散形成的珠滴表面为模板，以液－液界面处的毛细作用力为驱动力使球形液滴表面的固体颗粒自组装成三维有序的微结构。这种方法不但可以将毫米或亚毫米尺度的微粒自组装成四面体、立方体等微结构，而且还可将亚微米级的胶体颗粒组装成三维有序较大粒径的球形空心粒子。

1）胶体外延法　将含胶体颗粒的悬浮液置于一个底部刻有一定格纹的容器中。这种格纹实际上是由规则的微坑（或空洞）按面心立方结构（或其他结构）的某晶体学面排列而成。当胶体悬浮液中的微球在重力的作用下从底部开始结晶时，胶体晶体将按这种预置的晶体学面取向或外延生长，这种方法又称为模板定向法。其模板通常是用电子束光刻技术制作，因而排列微球的尺寸受到了一定的限制。嵌段共聚物等在固态膜中可以形成规则分布的微区结构，因而，可作为模板进行纳米尺度颗粒的有序自组装。

2）电泳沉积法　该法是在直流电场中，带电的胶体颗粒定向移动并在电荷相反的电极上沉积的过程。粒子沉积时的“气-液-晶”相转变，可通过电流的大小来调节。为了防止水的电解产生的气泡影响胶体颗粒的有序结晶，其介质采

用水-乙醇混合溶剂。该法可将胶体颗粒的有序堆积时间缩短至几分钟，而且利用电泳技术还可在形成的三维光子晶体的空隙中填充 CdTe 纳米晶体，以调节其光子带隙。

Hase 等采用介电电泳的方法将悬浮在硅树脂中的二氧化硅颗粒排列成三维有序结构，加热时，树脂被固化，将形成的三维有序胶体晶体结构固定。

3）电（磁）流变技术 电（磁）流变液是指高介电常数（磁导率）的颗粒分散在绝缘油（如硅油）基液中形成的悬浮液。理论计算和实验表明，在外电场（或磁场）的作用下，电（磁）流变液悬浮的颗粒能形成链或柱状结构，其基态为体心四方（bct）结构。若该悬浮颗粒是具有高介电常数（磁导率）的单分散微球，则可尝试用电（磁）流变技术将微球排成三维有序的晶体结构。对电、磁场作用都有明显极化响应的固体颗粒与基液混合构成的电-磁流变液，在方向互相垂直的电、磁场作用下，悬浮颗粒会形成三维网状花样结构。若悬浮颗粒为单分散粒子，则可形成 fcc 与 bct 结构，视外加场的大小而定。该技术提供了一种制备可调节转换晶体结构的独特方法。

3.2.4 其他方法

1998 年，Chan 等提出准晶点阵也有光子带隙。准晶可以保持光的周期性散射，同时减少体系的定向有序，因而更显示各向同性。Zoorob 等用正方形或等边三角形的任意组合形成了如图 3.11-10 所示的 12 折对称的光子准晶体，具有完全光子带隙。

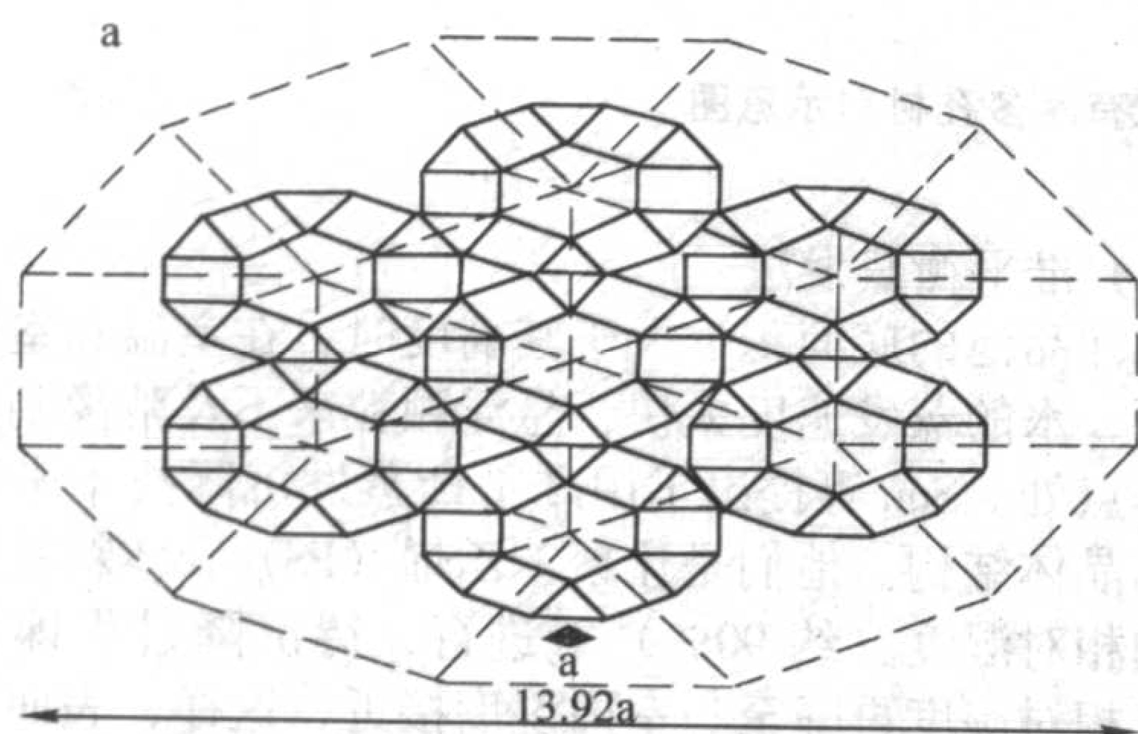


图 3.11-10 准晶结构单元示意图

3.3 具有光子带隙结构光子晶体的应用

光子晶体中光子带隙的存在能够抑制和增加自发辐射。把一个原子放在光子晶体中，并使它自发辐射的频率正好落在光子带隙中，该频率的态密度为 0，自发辐射的概率也就为 0。在该光子晶体中设计一个点缺陷，缺陷处所对应的角频率处会出现高的态密度，当自发辐射的频率和这个角频率相吻合时，自发辐射会显著增加。这种性质使光子晶体的应用范围相当广，在高效率微波天线、单模发光二极管、低阈值激光器、光子晶体光纤等方面都有应用，而最终目的是实现集成光路代替集成电路。

3.3.1 高发射率小型微波天线

微波波段光子晶体可以用来作小型平面微波天线的基底材料。对于频率位于光子带隙范围里的光波，光子晶体就像一个理想的全反射镜，使原来进入基底而损失的能量全部反射到空间，大大提高了天线的发射效率，并解决了因为转化为热引起的基底材料寿命短的问题。

3.3.2 高效发光二极管

半导体二极管发光中心的内部量子效率达到 90%，但发出的光经过包围介质层层反射，只有 3%～30% 的光耦合出去，发光效率很低。如果在发光二极管的发光中心放一块光子晶体，使发光中心的自发辐射和光子带隙的频率重合，并在光子晶体中引入一个缺陷态，自发辐射将不能沿其他方向传播，只能沿特定的通道传播，这将大大减少能量损失，发光效率可以达 90% 以上，且能通过控制缺陷态而成为单模发光二极管。

3.3.3 低阈值激光器

由于自发辐射的存在，激光出射的方向总会和自发辐射的方向成一定的角度，这样只有在激光器达到一定的阈值时，才能产生激光。而在激光器中引入一带有缺陷的光子晶体，使缺陷态形成的波导与出射方向成一样的角度，这样，自发辐射的能量几乎全部用来发射激光，这大大减低了激光器的阈值。

3.3.4 光子晶体在光纤中的应用

在光子晶体中引入一个线缺陷，由于光子带隙的存在，光线只能允许从线缺陷中传播，形成波导。由于以前的光纤都是利用全反射机理，这必然使光线在传播过程中有所损失；而当用带有线缺陷的光子晶体作为光纤，就能够极大地减少能量的损失。Knig N 等利用二氧化硅堆积成一个蜂窝状网络结构的空气洞，在正中心有一个较大空气洞（缺陷态）。这样就形成了一个二维的光子晶体光纤（图 3.11-11），这种光纤可以减少由于吸收而引起的能量损失，唯一的损失来自由光线注入光纤时的能耗。此后又出现了一些新的光子晶体光纤结构，逐渐使光子晶体光纤走向实用。

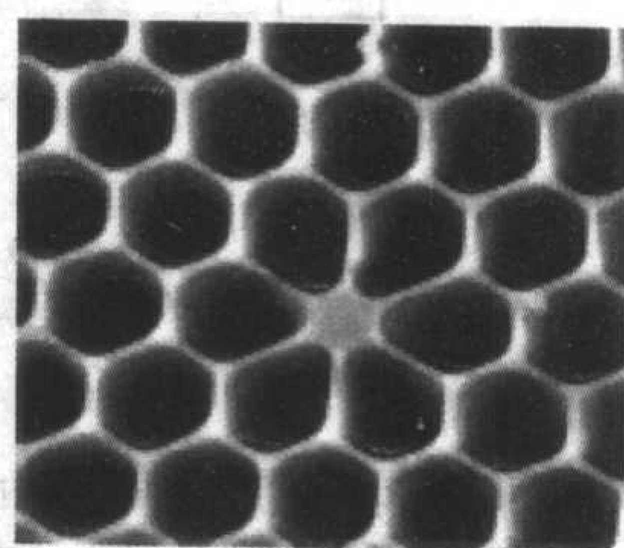


图 3.11-11 光子晶体光纤

3.3.5 双光谱传感器

该传感器利用光子带隙器件可选择频率的特性，将通过一个共用孔径进入的电磁波分成两个频带。该光子带隙器件的参数是经过选择的，因此，一个频带可以低衰减率透过器件发射，而第二个频带可以低衰减率从器件的正面反射。这种双频带分离技术允许分别实施这两个探测过程，这样便可以做到先使两种信号的信息内容复原，然后在后续的信号处理过程中使它们融合。另外，由于这种光子带隙晶体的带隙可以通过适当选择材料特性而加以调节，它给传感器设计人员提供的选择范围要比常规材料大得多。这种光子带隙器件可以装在导弹寻的器中用于区分目标和背景。

3.3.6 纳米通道玻璃材料

这种纳米通道玻璃材料可用于研制新的小型、高效光电器件。这类材料主要用于控制光在光电器件中的传播，就像在半导体器件中控制电子流动一样，并消除散射带来的损失，会使现有的光学器件和光电器件的体积减小，效率得到显著提高。在光子带隙结构中嵌入非线性光学材料在光开光和光限制器的研制工作中有良好的前景。

3.4 光子带隙材料的发展趋势

近年来，光子晶体得到了越来越多的关注和推崇。科学家们从各个方面来寻求开发应用光子晶体的途径。然而，光子晶体要得到广泛应用，还需要解决以下几个问题。

① 制作可以对波长在可见光范围内的光产生 BandGap 的光子晶体还有很大的困难（具体内容请参看光子晶体制造方法介绍）。

② 解决随意在任意位置引入需要的缺陷的问题。

③ 制作高效率光子传导材料的技术问题。

④ 如何将现在的电流和电压加到光子晶体上的问题。晶体结构可在外加电场和磁场控制下进行转换从而成为可调节的光子晶体。该种可调节晶体结构的光子晶体可用来制作体积微小、广泛用于遥距通讯和卫星通讯的远红外激光器，亦有助研究激发态分子的化学反应，对化工生产、药物研制及生物科技都十分重要。

4 透明陶瓷

透明陶瓷即能够透过光线的陶瓷。通常陶瓷是不透明的，但适当控制合成工艺可使某些陶瓷（例如 Al_2O_3）变为透明。自 1962 年 R.L.Coble 首次报道成功地制备了透明氧化铝陶瓷材料以来，为陶瓷材料开辟了新的应用领域。这种材料不仅具有较好的透明性，且耐腐蚀，能在高温、高压下工作，还有许多其他材料无可比拟的性质，如强度高、介电性能优良、低电导率、高热导性等，所以逐渐在照明技术、光学、特种仪器制造、无线电子技术及高温技术等领域获得日益广泛的应用。近 40 年来，世界上许多国家，尤其是美国、日本、英国、俄罗斯、法国等对透明陶瓷材料做了大量的研究工作，先后开发出了从 Al_2O_3（氧化铝）、Y_2O_3（氧化钇）、MgO（氧化镁）、CaO（氧化钙）、TiO_2（二氧化钛）、ThO_2（氧化钍）、ZrO_2（氧化锆）等氧化物透明陶瓷以及 AlN（氮化铝）、ZnS（硫化锌）、ZnSe（硒化锌）、MgF_2（氟化镁）、CaF_2（氟化钙）等非氧化物透明陶瓷。

透明陶瓷在保持陶瓷材料特性的同时还能够透光，因而具有特殊用途。透明陶瓷相比普通透明材料具有的优点是：高密度，无玻璃相，耐腐蚀，机械加工时具有更高的表面光洁度。透明陶瓷材料的应用领域比普通透明材料的范围要广得多，因而引起研究者的关注。

4.1 几种重要透明陶瓷及其性能性质

4.1.1 Al_2O_3 透明陶瓷

Al_2O_3 是最早用于生产多晶透明陶瓷的材料。Al_2O_3 透明陶瓷主要由引入少量 MgO 的高纯度、高细散 Al_2O_3 通过压制法成形，并在高于普通陶瓷的温度下经氢气氛或真空烧成。在此情况下，气孔完全消除，晶体形状逐渐近似立方形，从而可保障具有极高的直线透光率。1959 年，美国 Genaral Electric Company 公司科研中心首先研制出一种名为 Lucalox 的透光陶瓷材料。这种材料的特点是强度高，无孔结构，并具有与玻璃几乎一样的透光能力。0.75 mm 厚的 Lucaox 薄片于可见光谱区的透光率达 90%，该材料还可在1 980℃之内保持强度不变。

其主要性能如下：

熔融温度/℃	2 040
密度/$g\cdot cm^{-3}$	3.98
$\lambda = 1\ \mu m$ 时的折射率	1.756
于可见和红外光谱区的透光率/%（薄片厚度为 075 mm）	90 以上
抗弯强度极限/MPa	35
弹性模量/kPa	39
切度模量/kPa	160
泊松比	0.205
25 ~ 2 000℃范围的线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	8.6
热导率/W·$(m\cdot K)^{-1}$	32.5
500℃下的电阻率/Ω·cm	2 × 1 012
10^9 Hz 时的介电常数	9.9
10^9 Hz 时的介电损耗正切/× 10^{-5}	3

4.1.2 MgO 透明陶瓷

由于 MgO 透明陶瓷具有较高的直线透光率、较小的理论密度、高的热导率和良好的耐碱金属蒸气化学稳定性，故其被视为具有发展前景的材料。同时，这种材料也存有一些缺点，如使抛光面浑浊的水化作用力、不很高的强度、高温挥发性等。

MgO 透明陶瓷主要通过热压法制得，也有用烧结法生产的。MgO 透明陶瓷的工艺业已为人充分掌握，因此近年研究该专题的出版物不多，有些文章论述的主要是热压或烧结制度的确定及可制取透明陶瓷新型添加剂的应用等问题。

MgO 透明陶瓷的某些性能如下：

抗弯强度极限/MPa	
25℃时	134
500℃时	91
900℃时	49
25℃时的弹性模量/kPa	34
25 ~ 400℃范围的线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	12 ~ 12.7
热导率/W·$(m\cdot K)^{-1}$	
36℃时	43.5
80℃时	39
133℃时	33.1
168℃时	29.3

4.1.3 Y_2O_3 透明陶瓷

Y_2O_3 透明陶瓷可用含一定添加剂的不同原材料经半干压或等静压法成形，也可用热压法成形无添加剂的透明 Y_2O_3，然后于高温下的真空或氢气氛中烧成即可。

称为 Yttralox 的 Y_2O_3 透明陶瓷是由美国 General Electric Company 公司研制成功的。这种材料为一种 10% ThO_2-90% Y_2O_3（摩尔分数）固溶体，其透光率近似于玻璃，但使用温度极高。

Yttralox 是一种晶体尺寸为 10 ~ 50 μm 的均质多晶陶瓷。当试样厚度为 2 mm 时，可见光谱区的吸光率不超过 3%。这种陶瓷以杂质量不足 0.01% 的 Y_2O_3 粉末作初始原料，以 ThO_2 作可排除气孔和产生透明度的添加剂。添加剂通过可溶盐，如 $Th(NO_3)_4$ 的形式引入混料中。引入 5%（摩尔分数）的 ThO_2 就可达到理论密度，但此时透光度还不是最高。引入 10% ThO_2 可获得最佳结果。

Yttralox 透明陶瓷的主要性能如下：

熔融温度/℃	2 400
密度/$g\cdot cm^{-3}$	5.3
莫氏硬度	7.2
抗断强度极限/MPa	119
抗弯强度极限/MPa	140
泊松比	0.295
弹性模量/kPa	17.6
20 ~ 900℃范围的线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	7.9
最高工作温度/℃	1800
比热容/kJ·$(kg\cdot K)^{-1}$	0.427
热导率/W·$(cm\cdot K)^{-1}$	8.38
10^6 Hz 时的介电常数	12
10^6 Hz 时的介电损耗角正切/10^{-4}	1
电阻率/Ω·cm	
500℃时	5×10^{10}
900℃时	10^6
折射率	1.92
1 mm 厚度时的直线透光率	

($\lambda=0.3\sim7\ \mu m$) /%　　　　　　　　80

就可见光谱区的透光度而言，Y_2O_3 陶瓷在氧化物多晶透明材料中可能是最佳的。

美国 General Electric Company 公司就含 2% ~ 15%（摩尔分数）ThO_2、HfO_2、ZrO_2。添加剂的 Y_2O_3 多晶透明陶瓷申请了专利。指出 HfO_2 和 ZrO_2 于 Y_2O_3 烧结时的作用与 ThO_2 相同，但该材料的透光度稍逊于 Yttralox。

美国专利 3873657 还介绍了一种用 0.1% ~ 0.8%（质量分数）BeO 作添加剂的 Y_2O_3 基材料。具有更重要意义的是含 Nd_2O_3 添加剂的 Y_2O_3 基高度透明陶瓷。这种陶瓷在激光技术中可用于作在 1.06 μm 波长使用的激光器固体。

4.1.4　钇铝石榴石透明陶瓷

采用高细散钇铝石榴石单相粉末在引入 ZrO_2、HfO_2 和 Sc_2O_3 添加剂的情况下生产出了透明陶瓷，其中，含 0.05% ~ 0.2%（质量分数）ZrO_2、0.1% ~ 0.5%（质量分数）HfO_2 和 15% ~ 25%（摩尔分数）Sc_2O_3 添加剂的陶瓷具有最佳的透光率（75% ~ 78%）。这种透明陶瓷的主要性能如表 3.11-3。

表 3.11-3　含不同添加剂钇铝石榴石的主要性能

性　能	添加剂含量（质量分数）/%			
	$0.2HfO_2$	$0.1ZrO_2$	$2.8Sc_2O_3$	$4.7Sc_2O_2$
真实密度/$g\cdot cm^{-3}$	4.554	4.551	4.516	4.496
总气孔率/%	0	0	0	0
晶体尺寸/μm	5 ~ 15	5 ~ 10	20 ~ 30	5 ~ 10
抗弯强度极限/MPa	300	320	280	350
热稳定性，热变次数				
1 300℃至气温	20	20	22	22
1 000℃至水温	13 ~ 18	10 ~ 13	18 ~ 20	15 ~ 20
在 1 650℃碱金属等离子体中的蒸发速度/$g\cdot(cm^2\cdot s)^{-1}$		10^{-10}	10^{-10}	
透光率（$\lambda=0.7\ \mu m$，$b=0.7\sim1$ mm）/%	75	62	78	42
相对介电常数	12	12	11.8	
介电损耗角正切（20℃，10^6Hz）/10^{-4}	1	1	1	

4.1.5　BeO、CaO、ZrO_2、Sc_2O_3 和 ThO_2 透明陶瓷

BeO 透明陶瓷具有一些自身固有的性能，如高热导性、热稳定性和透明性等。这些综合特性使得它成为一种独特的陶瓷。但是 BeO 拥有六方晶格，在可见光谱区要达到高透光度是很难的。据国外一些公司称，在红外光谱区的透光率可达 60% ~ 80%。

在 1 200 ~ 1 400℃和 35 ~ 56 MPa 压力下，采用石墨模型经真空热压 0.5 ~ 2 h 的方法制得了 CaO 基透明陶瓷。这种陶瓷含 0.1% ~ 1%（质量分数）CaF_2。当引入 0.2% ~ 0.6% CaF_2 和于 500℃的高真空中对粉末预煅烧 1 ~ 2 h 时，获得的效果更佳。业已确定，这种陶瓷在 $\lambda=0.28\sim12.6\ \mu m$ 时透明，即比其他氧化物的范围宽，从而开辟了将其应用于激光技术的前景。

含 6%（摩尔分数）Y_2O_3、Dy_2O_3、Yb_2O_3 类稳定氧化物添加剂的 ZrO_2 透明陶瓷也是由美国研制成功的。该材料在 2 000℃之内耐氧化气氛，在某些条件下其性能优于 Al_2O_3 透明陶瓷，在光学性能方面与 Lucalox 刚玉陶瓷相近。

氧化钪也可制成透明陶瓷状。在 Sc_2O_3 中引入 2% ~ 5%（摩尔分数）的 ZrO_2 添加剂，并于 1 800 ~ 1 960℃的氧化或中性气氛中对产品煅烧 0.5 ~ 3 h 即可。所制得材料具有均匀的结晶结构，在 $\lambda=0.3\sim10$ pm 的情况下，1.5 mm 厚抛光试样的透光率为 90%，晶体折射率为 1.98 ~ 1.99。Sc_2O_3 透明陶瓷的特点是：电绝缘性能好，于碱金属蒸气中的化学稳定性高。

俄罗斯所生产的 Sc_2O_3 透明陶瓷含 20% Sc_2O_3 和 5% HfO_2，于真空中的烧成温度为 1 750℃，成形压力为100 MPa。这种材料于可见光谱区的透光率达 75%，抗弯强度极限为 250 MPa。在共同引入 ZrO_2 和 HfO_2 添加剂时获得了完全相同的结果。

在 2 100℃的湿氢气氛中采用一般烧结法可制得 ThO_2 透明陶瓷。作添加剂的是 5% ~ 15%（摩尔分数）Y_2O_3 或 0.5% ~ 8%高纯 CaO。这种透明陶瓷的透射范围为 0.3 ~ 9 μm，$\lambda=1\sim6\ \mu m$ 时的透光率达 70%。

4.2　透明陶瓷的制备工艺

透明陶瓷的制备过程包括制粉、成形、烧结及机械加工的过程。为了达到陶瓷的透光性，必须具备以下条件：①致密度高；②晶界没有杂质及玻璃相，或晶界的光学性质与微晶体之间差别很小；③晶粒较小而且均匀，其中没有空隙；④晶体对入射光的选择吸收很小；⑤无光学各向异性，晶体的结构最好是立方晶系；⑥表面光洁度高。因此，对制备过程中的每一步，都必须精确调控，以制备出良好的透明陶瓷材料。

4.2.1　粉料制备

透明陶瓷的原料粉有 4 个要求：①具有较高的纯度和分散性；②具有较高的烧结活性；③颗粒比较均匀并呈球形；④不能凝聚，随着时间的推移也不会出现新相。传统的粉料制备方法主要有固相反应法、化学沉淀法、溶胶-凝胶法法以及不发生化学反应的蒸发-凝聚法（PVD）和气相化学反应法。除此之外，新的陶瓷制粉工艺也不断地涌现出来，如激光等离子体法、喷雾干燥法和自蔓延法等。

制备粉料的方式对陶瓷的透光性有很大的影响。金属氧化物球磨方法制备粉料，粉料的细度不能得到保证，固相反应时，粉料的活性低，颗粒粗，即使采用热压法烧结，也不易形成高密度的陶瓷，且陶瓷的化学组成和均匀性差。而化学工艺制备粉料的显著特点是能获得纯度高、均匀、细颗粒的超微粉，合成温度显著下降，这种粉料制备的陶瓷，其致密度可达理论密度的 99.9%或更高。一般的化学方法，包括

沉淀法、溶胶-凝胶法等制备出的原料粉具有高的分散度，从而保证其良好的烧结活性。这是因为高分散度的颗粒具有较大的表面能，而表面能是烧结的动力，同时用化学方法制备陶瓷原料粉能较好地引入各类添加剂。例如，人工晶体研究所的黄存新等就是采用金属醇盐法合成尖晶石超细粉末。他们将金属铝和镁分别与异丙醇、乙醇反应生成醇盐化合物，再将其混合、水解、干燥、高温煅烧，即得到性能良好的尖晶石粉料以制备透明铝酸镁陶瓷。

激光气相法是利用当光与物质发生相互作用时，物质的原子或分子将吸收某些特定波长的光子而处于激发态，这些激发态的原子或分子进行重新组合，从而发生化学反应的原理。采用合适的光照射反应物分子提供活化能，使其活化。提供能量的方式很多，但在通常的方法中所提供能量的能谱分布很宽，除了采用特种催化剂外，是没有很好的选择性的。由此而导致的化学反应过程往往包含着某些不需要的副反应，从而影响产物的纯度。由于激光单色性好，谱线很窄，光强极高，用激光辐射为反应系统提供能量，可大大改善反应的选择性，提高生成物纯度。在陶瓷粉末的激光合成技术中，所采用的激光器是 CO_2，其辐射是在红外波段内，例如蔺恩惠等就是采用脉冲 CO_2 激光作辐射光源，以 $TiCl_4$ 以及 O_2 作反应物，利用脉冲红外激光诱发的自由基反应成功地合成 TiO_2 纳米粉。其工艺简单，成本较低，产品的质量较高，是很有发展前途的方法之一。

自蔓延高温合成法（SHS）是指对于放热反应的反应物，经外热源点火而使反应启动，利用其放出的热量，使反应自行维持，并形成燃烧波向下传播。其反应物可以是粉末、液体或气体。由于反应的速度极快，产物经过温度骤变的过程，处于亚稳态，粉末的烧结活性高，反应中的高温使易挥发的杂质挥发，从而得到较纯净的产物。其装置图如图 3.11-12 所示。

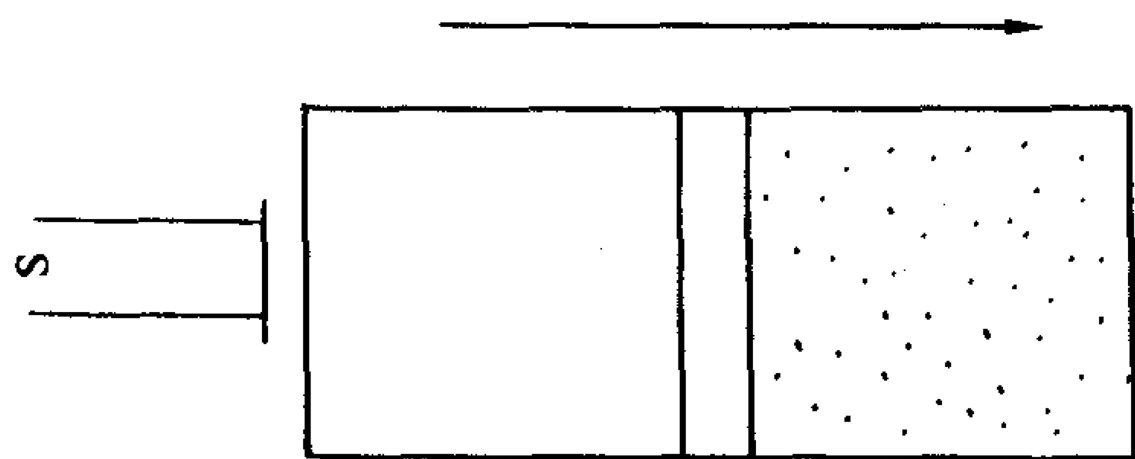


图 3.11-12 SHS 反应过程示意图

SHS 法制备粉料优于传统的方法，其优点在于：①纯度高，SHS 法经过一个高温过程，许多杂质尤其是有机物在高温下挥发，而粉料表面的氧化膜也被还原；②活性大，SHS 法反应迅速，合成过程中温度梯度大，产品中有可能出现缺陷集中相和亚稳相，产物的活性大大提高，易于进一步烧结致密化。例如上海硅酸盐研究所的张宝林、庄汉锐等就是以铝粉、高压氮气为原料，将铝粉、氮化铝粉稀释剂以及氯化铵和氟化铵的混合物置于有机球磨桶中，以氮化铝球为球磨弹子，干混，然后在高压容器中，于氮气压力下，以钛粉为引火剂，用通电钨线圈点火，使铝粉与氮气发生燃烧，用 SHS 法反应生成高氮含量、低氧含量的氮化铝粉。

4.2.2 成形技术

透明陶瓷成形可以采用各种方法，如泥浆浇注、热塑泥浆压铸、挤压成形、干压成形以及等静压成形等。

干压成形是将粉料加少量结合剂，经过造粒，然后将造粒后的粉料置于钢模中，在压力机上加压形成一定形状的坯体。干压成形的实质是在外力作用下，借助内摩擦力牢固地把各颗粒联系起来，保持一定的形状。实践证明，坯体的性能与加压方式、加压速度和保压时间有较大的联系。干压成形具有工艺简单、操作方便、周期短、效率高、便于实行自动化生产等优点。而且制出的坯体密度大，尺寸精确，收缩小，机械强度高，电性能好。但干压成形也有不少缺点，如模具磨损大，加工复杂，成本高，加压时压力分布不均匀，导致密度不均匀和收缩不均匀，以致产生开裂、分层等现象。

等静压成形是利用液体介质不可压缩性和均匀传递压力性的一种成形方法，它将配好的坯料装入塑料或橡胶做成的弹性模具内，置于高压容器中，密封后，打入高压液体介质，压力传递至弹性模具对坯体加压。等静压成形有如下特点：①可以生产形状复杂、大件及细长的制品，而且成形质量高；②成形压力高，而且压力作用效果好；③坯体密度高而且均匀，烧成收缩小，不易变形；④模具制作方便，寿命长，成本较低；⑤可以少用或不用粘接剂。

4.2.3 烧结方法

透明陶瓷的烧结方法多种多样，最常用的是常压烧结，这种方法生产成本低，是最普通的烧结方法。除此之外，人们还采用不少特种烧结方法，如热压烧结、气氛烧结、微波烧结及 SPS 放电等离子烧结技术。

气氛烧结是透明陶瓷常用的一种烧结工艺。为了使烧结体具有优异的透光性，必须使烧结体中气孔率尽量降低（直至零）。但在空气中烧结时，很难消除烧结后期晶粒之间存在的孤立气孔，相反，在真空或氢气中烧结时，气孔内的气体被置换而很快地进行扩散，气孔就易被消除。除了 Al_2O_3 透明陶瓷外，MgO、BeO、Y_2O_3 等透明陶瓷均可采用气氛烧结。

微波烧结是利用在微波电磁场中材料的介电损耗使陶瓷及其复合材料整体加热至烧结温度而实现致密化的快速烧结的新技术。微波烧结的速度快、时间短，从而避免了烧结过程中陶瓷晶粒的异常长大，最终可获得高强度和高致密度的透明陶瓷。微波烧结工艺中的关键是如何保证烧结试样的温度均匀性和防止局部区域热断裂现象，这可以从改进电场的均匀性和改善材料的介电、导热性能等方面考虑。

放电等离子烧结是 20 世纪 90 年代发展并成熟的一种烧结技术，其装置示意图如图 3.11-13 所示。

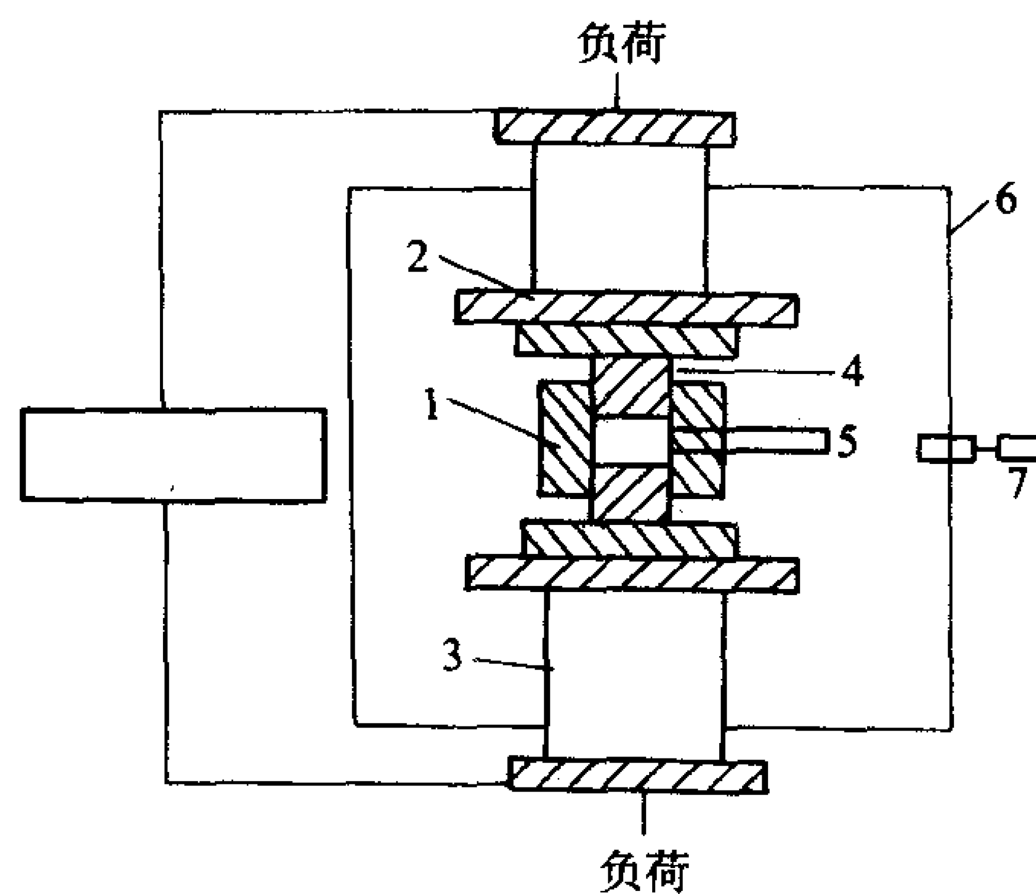


图 3.11-13 SPS 设备装置

SPS 装置设备非常类似于热压烧结炉，所不同的是这一过程给一个承压导电模具加上可控脉冲电流，脉冲电流通过模具，也通过样品本身，并有一部分贯穿样品与模具间隙。通过样品及间隙的部分电流激活晶粒表面，击穿孔隙内残余气体，局部放电，甚至产生等离子体，促进晶粒间的局部结合，通过模具的部分电流加热模具，给样品提供一个外在加热源。所以，在 SPS 过程中，样品同时被内外加热，加热可

以很迅速。又因为仅仅模具和样品导通后得到加热，截断后它们即实现快速冷却，冷却速度可达 300 ℃/min 以上。作为一种烧结新技术，SPS 在透明陶瓷的制备技术还有待进一步研究。

4.3 影响透明陶瓷性能的主要因素

当光通过某一介质时，由于介质的吸收、散射和折射等效应而使其强度衰减，对于透明陶瓷而言，这种衰减除了与材料的化学组成有关外，主要取决于材料的显微组织结构。若入射光的强度 I_0，试样的厚度为 t，试样的反射率为 r，则透过试样的光强度 I 为：

$$I=\frac{(1-r)^2}{1-r^2e^{-2\beta t}}e^{-2\beta t}I_0 \qquad (3.11\text{-}6)$$

式中，$\beta=\alpha+\mathrm{Sim}+\mathrm{Sop}$，反射率很小时可忽略多次反射，则式（3.11-6）可表示为：

$$I=I_0\ (1-r)^2\exp\left[-2\ (\alpha+\mathrm{Sim}+\mathrm{Sop})\ t\right] \qquad (3.11\text{-}7)$$

式中，α 为线收缩系数；Sim 为散射系数；Sop 为折射在不连续界面上（如晶界、晶界层等）的散射系数。从式（3.11-7）可知，要获得高的透光率，必须使 α、Sim、Sop 各个系数尽可能小或趋于零，因此透明陶瓷应该没有或尽量减少像气孔和晶界等这样的吸收中心和散射中心，同时还应是单相的、由均质晶体组成，并具有较高的光洁度。所以陶瓷的晶界组织结构和残余气孔是影响透明的主要因素。大量研究表明，原料组成、制粉方式、烧结条件、烧成气氛等不仅影响到陶瓷的致密度，而且对陶瓷的透光性都有较大的影响。

4.3.1 气孔率

透明陶瓷的生产过程就是在烧结过程中完全从材料中排除显微气孔的结果。经固相烧结法制得的一般氧化物陶瓷即使具有很高的密度，往往也不是透明的，这是因为其中掺有闭口气孔，这种气孔通常是在最终烧结阶段因晶粒迅速生长而形成。根据散射中心的大小和 Fresnel 定律，可将材料对光的散射分成 Reyleigh 散射、Mie 散射和反折射散射。当散射中心的尺寸小于入射光波长的 1/3 时，形成以 Reyleigh 为主的散射，即在折射率为 n_0 的连续相存在 N 个单位体积折射率为 n、体积为 V 的气孔或异相，则散射系数 Sim 为：

$$\mathrm{Sim}=\frac{24\pi^3 n_0^4}{\lambda^4}NV^2\left(\frac{n^2-n_0^2}{n^2+2n_0^2}\right) \qquad (3.11\text{-}8)$$

当散射中心的大小接近或等于光的波长时，则以 Mie 散射为主体的散射。散射系数 Sim 为：

$$\mathrm{Sim}=\frac{cNV}{(\lambda-kd^3)\ /d} \qquad (3.11\text{-}9)$$

式中，c，k 为常数；V 为散射中心体积；N 为单位体积内的散射中心数；λ 为入射光波长。

当散射中心的大小 d 大于光的波长时，则以反折射射为主，散射系数 Sim 为：

$$\mathrm{Sim}=kVd^{-1} \qquad (3.11\text{-}10)$$

许多文章都指出，总气孔率超过 1% 的氧化物陶瓷基本上是不透。因此，晶体内气孔对于获得透明陶瓷是最危险的，从而应在任何工艺阶段防止气孔的产生。

4.3.2 晶界组织结构

透明陶瓷的透光率与其显微结构密切相关。首先，晶界是破坏陶瓷体光学均匀性，从而引起光的散射致使材料的透光率下降的重要因素之一。当单位体积晶界数量较多，晶体配置杂乱无序，入射光透过晶界时，必然引起光的连续反射、折射，这样其透光率也就降低。因此晶界应微薄，光性好，没有气孔、第二相夹杂物及位错等缺陷。其次在多晶透明陶瓷中存在着与基体折射率不同的异相，从而破坏了陶瓷体的均匀性，而且基体以及第二相本身对光有吸收作用造成吸收损失。

为了控制陶瓷材料的晶界组织结构，在陶瓷生产的过程中，可加入添加剂，一方面是使烧结过程中出现液相，降低烧结温度，另一方面是抑制晶粒的长大，缩短晶内气孔的扩散路程，从而有利于得到致密的、透光性好的透明陶瓷。然而过量的添加剂反而会产生第二相，影响陶瓷的透光性。例如在烧结 Al_2O_3 透明陶瓷时，加入 MgO，但是由于 MgO 局部偏析，在 MgO 分布较高的区域超过了固溶极限，就会在晶界上析出第二相（$MgAl_2O_4$）尖晶石，从而成为光的散射中心，使 Sim 增长，降低了 Al_2O_3 陶瓷的透光性。

4.3.3 表面加工光洁度

透明陶瓷的透光率还与陶瓷表面加工光洁度有关。烧结后未经处理的陶瓷表面具有较小的光洁度，即呈现微小的凹凸起伏，光线入射到陶瓷表面上会发生漫反射。其表面的光洁度越小，其透光性能就越差。一般应对陶瓷表面进行研磨和抛光。只有在陶瓷表面达到 11～13 级光洁度后，才可能把透光率提高到受烧结时陶瓷吸收中心和散射中心清除率制约的最高可能程度。

4.4 透明陶瓷的应用

4.4.1 军用效益

① 透明陶瓷可用于飞机的风挡、坦克及装甲车的观察窗，其防弹效果是传统胶合玻璃的 2 倍。美国陆军研究实验室（ARL）正在发展以铝酸镁尖晶石（$MgAl_2O_4$）、硝酸氧化铝尖晶石（AlON）和蓝宝石（Al_2O_3）为基的透明装甲陶瓷。这种透明陶瓷系统由多层组成，其间由聚合物分隔。目前已经生产了 28 cm×28 cm 的硝酸氧化铝曲面窗。

② 利用透明陶瓷的高强度和对红外波段透明的特性，可用于制造响尾蛇导弹头部的红外线探测仪上的防护整流罩等。

4.4.2 民用效益

透明陶瓷作为一种既有良好透光性又有优异力学性能的先进陶瓷材料，以其独具无比的优异性能，成为航天航空、交通照明、电子仪表等技术领域中的基础材料和关键材料。

① 日本已经开发出了一种吸收电磁波的透明陶瓷材料。无关的（或外来的）电磁波的干扰已成了许多城市的一个主要问题。例如，来自手机的电磁波能够导致电子医疗设备不能正常工作，从墙面反射回来的不规则的电磁波能够使得建筑物的整个无线局域网瘫痪。对于这些问题，过去的解决办法是使用铝金属来反射掉这些无关的电磁波；然而，由于金属是不透明的，这种方法是不能用于窗户上的。现在，科研人员已经研制成功了一种涂有铟-锡氧化物的陶瓷材料，其光导率高于 77%，因而可将它们用于窗户上（例如汽车的挡风玻璃）。

② 某些透明陶瓷（如氧化铝）的熔点可高达 2 050℃，在 1 600℃的环境下，不受钠蒸气的腐蚀，而且又可以透过 95%的光线。非常适合作高压钠灯的灯管。高压钠灯作为街道、港口、机场、体育场等的光源，其发光效率极高。高压钠灯的光线能透过浓雾而不被散射，特别适合作汽车的前灯。

4.5 未来透明陶瓷的研究发展趋势

① 由于透明陶瓷不仅具有透光性，而且具有特种陶瓷自身的属性，随着其应用范围的进一步拓展，必然会提出更高的性能要求，这就必须不断研究新型的透明陶瓷材料。

② 原有的生产工艺使透明陶瓷的制备受到很大的局限，随着透明陶瓷材料需求量的增加，研究和探索各种新的制备

工艺，以扩大透明陶瓷的种类已成为一个重要的课题。

③ 透明陶瓷集透光性与其陶瓷材料的特性于一身的优异性引起了人们极大的兴趣，研究其新的应用领域也成为一个新兴的课题。从最初的窗口材料到透明薄膜、集成电路基片、高温耐腐蚀材料，透明陶瓷的应用范围在不断地扩大，对其新功能的研究也在不断地发展。

④ 随着透明陶瓷的需求量增加，工业化生产的问题尤为重要。现有的实验室制备透明陶瓷的方法已经比较成熟。把科技成果转化为生产力，实现工业化生产还需进一步研究，需要寻找一整套稳定的生产工艺以实现低成本、高效率的生产。

4.6　透明陶瓷的典型成果和产品

① 德国 IKST 公司生产的纳米透明氧化铝陶瓷，具有高强度和极高的热学与化学稳定性。该陶瓷为纳米级的 α 相 Al_2O_3，对可见光透过率达 95%，是优质的高压灯管材料。

② 美国 TGP（Technical Glass Product）公司生产的透明陶瓷窗口材料，利用透明陶瓷的耐高温特性与抗热振性，用于锅炉的探测窗窗口，用于房间的隔音玻璃。相比普通玻璃具有表面光洁度高、异常坚固等特性。

透明陶瓷制品如图 3.11-14 所示。

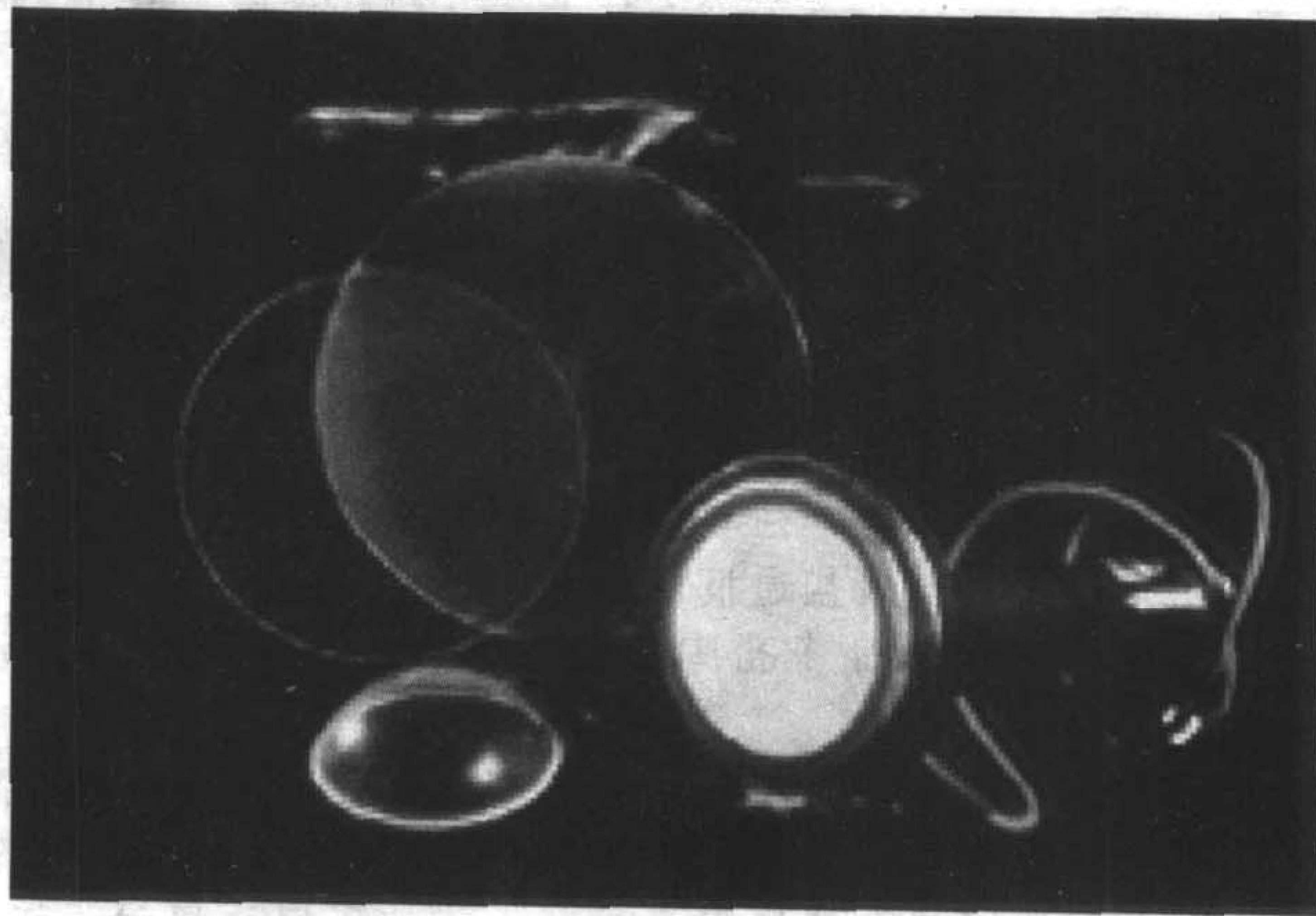


图 3.11-14　透明陶瓷制品

编写：周　济（清华大学）

参考文献

1 周曦亚. 陶瓷复合材料及其制备技术. 中国陶瓷, 1997
2 李世普. 特种陶瓷工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990
3 黄汉生. 欧洲陶瓷复合材料开发近况. 高科技纤维与应用, 1999年
4 唐竹兴, 王树海等. 注凝成形微孔梯度陶瓷材料制备新工艺的研究. 硅酸盐通报, 2001, (2): 23~29
5 朱小龙, 苏雪药. 多孔陶瓷材料. 中国陶瓷, 2000, 36 (4): 36~39
6 钦征骑. 新型陶瓷材料手册. 南京: 江苏科学技术出版社, 1995
7 易佑宁. 阶梯状孔梯度陶瓷材料性能的研究和探讨. 江苏陶瓷, 2003
8 沈君权. 孔梯度陶瓷. 现代技术陶瓷, 1994
9 Rabin H, Shiota I. Functionally Gradient Materials. MRS Bull, 1995
10 李安明, 王树海. 泡沫陶瓷的制备方法. 现代技术陶瓷, 1998, (2): 29~32
11 贡长生, 张克力. 新型功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2001
12 张芳. 具有孔梯度的多孔陶瓷材料. 建材发展导向, 2003
13 郭红霞. 光子晶体及其制备方法研究进展, 功能材料, 2003, 1 (34)
14 师昌绪, 李恒德, 周廉. 材料科学与工程手册. 北京: 化学工业出版社, 2004
15 Moulson A J, Herbert J M. Electroceramics – Materials, Properties, Applications. Hoboken, NJ: Wiley, 2003
16 Uchino K. Ferroelectric Devices. Marcel Dekker Inc, 2000
17 Scott J F. Ferroelectric Memories. Springer – Verlag, 2000
18 曲远方. 功能陶瓷及应用. 北京: 化学工业出版社, 2003
19 王永龄. 功能陶瓷性能与应用. 北京: 科学出版社, 2003
20 曲远方主编. 功能陶瓷及应用. 北京: 化学工业出版社, 2003
21 高陇桥, 李发等. 非氧化物陶瓷与金属的结合技术. 真空电子技术, 1995
22 Ozgul M. Polarization switching and fatigue anisotropy in relaxor – lead titanate ferroelectric single crystals: PhD thesis. The Penn State University 2003
23 Xu Y. Ferroelectric Materials and Their Applications. Amsterdam: North – Holland Elsevier Sci Publ, 1991
24 张良莹, 姚熹. 电介质物理. 西安: 西安交通大学出版社, 1991
25 陈仁政. 钛酸钡基温度稳定型陶瓷介电特性研究. 清华大学 [博士学位论文], 2003
26 Shrout T R, Dougherty J P. Piezoelectric and Electrostrictive Materials for Transducer Applications. Annual Report (1989~1990), The Mater Res Lab, Pennsylvania State University
27 张泽霖, 钟维烈. 压电材料与器件物理. 济南: 山东科学技术出版社. 1997. 146~175
28 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社. 1992. 361~374
29 张火荣, 万学华, 吴锡祥. 改性钛酸铅压电陶瓷. 压电与声光. 1998, 20 (2): 115~120
30 姜胜林, 张绪礼, 王筱珍等. 改性 $PbTiO_3$ 陶瓷各向异性的研究. 压电与声光, 1995, 17 (2): 26~29
31 李标荣, 王筱珍, 张绪礼. 无机电介质. 武汉: 华中理工大学出版社, 1995114~128.
32 Soukhojak A N, Wang H, Farrey G W, et al. Superlattice in single crystal barium-doped sodium bismuth titanate. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1999, 61 (2): 301~304
33 Siny I G, Katiyar R S. Transition dynamics in relaxor ferroelectrics. Ferroelectrics, 1997, 206-207 (1-4): 307~324
34 Suchanicz J, Gavshin M G, Kudzin A Y, et al. Dielectric properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3)_{1-x}$ Mex TiO_3 ceramics near morphotropic phase boundary. Journal of Materials Science, 2001, 36 (8): 1981~1985
35 Elkechai O, Manier M, Mercurio J P. $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$-$K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ system: A structural and electrical study. Physica Status Solidi (a), 1996, 157 (2): 499~506
36 Takenaka T. Piezoelectric properties of some lead free ferroelectric ceramics. Ferroelectrics, 1998, 230: 1~4
37 赁敦敏, 肖定全, 朱建国等. 无铅压电陶瓷研究开发进展. 压电与声光, 2003, 25 (2): 127~132
38 王树彬, 韩杰才, 杜善义. 压电陶瓷/聚合物复合材料的制备工艺及其性能研究进展. 功能材料, 1999, 30 (2): 113~119
39 Radaelli P G, Mareizo M A Science, 1994, 265: 380
40 Radaelli P G, Mareizo M, Tholence J L, e tal physica C
41 Schafer R, Soltesz U. Friction in hip-joint prostheses and its influence on the fixation of the artificial head. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1998, 9 (12): 687~690
42 李世普. 生物医用材料导论. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000
43 Willmann G. Ceramics for Joint Replacement: What are the Options for this Millennium. Key Engineering Materials, 2001, 192-195: 565~568
44 Willmann G, Chamier W, Pfaff H G, et al. Biocompatibility of a New Alumina Matrix Biocomposite AMC. Key Engineering Materials, 2001, 192-195: 569~572
45 Burger W, Richter H G. High strength and toughness alumina matrix composites by transformation toughening and "in situ" platelet reinforcement (ZPTA) – the new generation of bioceramics. Key Engineering Materials, 2001, 192-195: 545~548
46 李世普. 特种陶瓷工艺学. 第2版. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2002
47 Djuricic B, Pickering S, Mcgarry D. The preparation of Ultrafine ceriastabilized zirconia particle coated with yttria. J Mater Sci Lett, 1993, 12 (16): 1320~1323
48 Liden E, Persson M, Carlstrom E, et al. Electrostatic adsorption of a colloidal sintering agent on silicon nitride particles. J, Am, Ceram, Soc, 1991, 74 (6): 1335~1339
49 Vladimir Srdic, Ljiljana Radonjic. Transformation Toughening in Sol-Gel-Derived Alumina-Zirconia Composites. J, Am, Ceram, Soc, 1997, 80 (8): 2056~2060
50 Lim L C, Wong P M, Ma Jan. Microstructural evolution during

sintering of near-monosized agglomerate-free submicron alumina powder compacts. Acta materialia, 2000, 48 (9): 2263～2275
51 Anze Shui, Zenji Kato. Sintering deformation caused by particle orientation in uniaxially and isostatically pressed alumina compacts. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22 (3): 311～316
52 王零森，黄培云. 特种陶瓷. 长沙：中南工业大学出版社，1994
53 理査德 J. 布鲁克主编. 陶瓷工艺（Ⅱ）. 北京：科学出版社，1999
54 王欣宇. 氧化铝陶瓷半髋关节股骨头材料的制备、性能及假体成形加工技术研究：〔学位论文〕. 武汉：武汉理工大学生物材料与工程研究中心，2003
55 Boutz M M R, con Minden C, Janssen R, Claussen N. Deformation processing of reaction bonded alumina ceramics. Materials Science and Engineering A233, 1997
56 Boutz M M R, con Minden C, Janssen R, Claussen N. Deformation processing of reaction bonded alumina ceramics. Materials Science and Engineering A233, 1997
57 Rose L R F. Kinematical model for stress-induced transformation around cracks. J Am Ceram Soc, 1986, 69 (3): 208～212
58 Implant for surgery-ceramic materials based on high purity alumina. International Organization for Standardization. ISO 6474: 1994 (E)
59 Sedel L MD. Ceramic Hips. J Bone Joint Surg (Br), 1992, 74-B: 331～332
60 Lerouge S. Ceramic-ceramic and Metal-polyethylene Total Hip Replacement. J Bone Joint Surg (Br), 1997, 79-B: 135～139
61 Dowson D. Comparative study of the performance of metallic and ceramic femoral head components in total replacement hip joints. Wear, 1995, 190 (2): 171～183
62 薄占满，贺胜宏. 低温烧结细晶氧化铝瓷的研究. 硅酸盐学报，1995, 23 (3): 272
63 Kusaka Jun, Takashima Kazuto, Yamane Daisuke, et al. Fundamental study for all-ceramic artificial hip joint. Wear, 1999, 225 (Ⅱ): 734～742
64 顾汉卿，许国风. 生物医学材料. 天津：天津科技翻译出版公司，1996
65 刘起秀，刘桂环. 关于碳质材料的生物相容性. 炭素，1993, (1): 41～48
66 Scherrer S S, De-Rijk W G, Wiskott H W, et al. Incidence of fractures and lifetime predictions of all-ceramic crown systems using censored data. Am J Dent. 2001, 14 (2): 72～80
67 Tinscher J, Zwez D, Marx R, Anusavice K J. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. J Dent, 2000, 28 (7): 529～535
68 Brodkin. Machinable leucite-containing porcelain compositions and methods of manufacture. US 6133174. 2000
69 Pallesen U, van Dijken J W. An 8-year evaluation of sintered ceramic and glass ceramic inlays processed by the cerec CAD/CAM system. Eur J Oral Sci, 2000, 108 (3): 239～246
70 Wood D J, Bubb N L. Clifford A, et al. An investigation into the crystallization of Dicor glass-ceramics. J Mater Sci Lett, 1999, 18: 1001～1002
71 Brokin. Machinable glass-ceramics. U S 6375739. 2002
72 Schmidt C, Weigl P. Machinability of IPS Empress 2 framework ceramic. J Biomed Mater Res, 2000, 53 (4): 348～352
73 郭景昆. 中国先进陶瓷研究及其展望. 材料研究学报，1997, 11 (6): 594～600
74 Massimiliano G, Mohammad A, Michael VS, et al. Mechanical properties of In-Ceram alumina and In-ceram zircinia. Int J Prosthodont, 2002, 15 (4): 339～346
75 Tinschert J, Natt B, Mautsch W, et al. Fracture resistance of lithium disilicate-, alumina-, and zirconia-based three-unit fixed partial dentures: a laboratory study. Int J Prosthodont, 2001, 14 (3): 231～238
76 Filser F, Luthy H, Kocher P, et al. High load bearing, high reliable all-ceramic dental bridges by the direct ceramic machining process. European Cells and Materials, 2001, 1: 7～8
77 Leonelli C, Lusvardi G, Malavasi G, et al. Synthesis and characterization ofcerium-doped glasses and in vitro evaluation of bioactivity. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 316 (2-3): 198～216
78 Kawashita Masakazu, Miyaji Fumiaki, Kokubo Tadashi, et al. Surface structure and chemical durability of P +-implanted Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 glass for radiotherapy of cancer. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 255 (2-3): 140～148
79 强伯勤，杨国忠. 全国第二届纳米材料和技术应用会议论文集，北京：2001
80 Hench L L. Bioactive glasses and glass-ceramics: a perspective. In: CRC Handbool of Bioactive Ceramics Yamamoro T. Bora: CRC Press, 1990. 7～23
81 俞耀庭，张兴栋主编. 生物医用材料. 天津：天津大学出版社，2000
82 Oscar P, Edgar D Z, Hench L L. Highly bioactive P_2O_5-Na_2O-CaO-SiO_2 glass-ceramics. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 292 (1-3): 115～126
83 ElBatal H A, Azooz M A, Khalil E M A, et al. Characterization of some bioglass-ceramics. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80 (3): 599～60
84 李立华，郑玉明. 高强度生物微晶玻璃的研究. 硅酸盐通报，1992, 11 (3): 4～8
85 Silver I A, Deas J, Erecinska M. Interactions of bioactive glasses with osteoblasts in vitro: effects of 45S5 Bioglass®, and 58S and 77S bioactive glasses on metabolism, intracellular ion concentrations and cell viability. Biomaterials, 2001, 22 (2): 175～185
86 Kokubo Tadashi. Surface chemistry of bioactive glass-ceramics. J Non-Cryst Solids, 1990, 120: 138～151
87 Kokubo Tadashi, Kim Hyun-Min, Kawashita Masakazu. Novel bioactive materials with different mechanical properties. Biomaterials, 2003, 24 (13): 2161～2175
88 Cho Sung-Baek, Miyaji Fumiaki, Kokubo Tadashi, et al. Induction of bioactivity of a non-bioactive glass-ceramic by a chemical treatment. Biomaterials, 1997, (18) 22: 1479～1485
89 Wen H B, Moradian-Oldak J, Fincham A G. Modulation of apatite crystal growth on Bioglass® by recombinant amelogenin. Biomaterials, 1999, 20 (18): 1717～1725
90 Verné E, Ferraris M, Jana C, et al. Bioverit® I base glass/Ti particulate biocomposite: "in situ" vacuum plasma spray deposition. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20 (4): 473～479
91 Taruta S, Mukoyama K, Suzuki S S, et al. Crystallization process and some properties of calcium mica-apatite glass-ceramics.

Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 296 (3): 201 ~ 211

92 何跃明. 恶性肿瘤的磁靶向热疗. 国外医学: 物理医学与康复学分册, 2003, 23 (2): 96 ~ 100

93 Kawashita Masakasu, Shineha Ryo, Kim Hyun-Min, et al. Preparation of ceramic microspheres for in situ radiotherapy of deep-seated cancer. Biomaterials, 2003, 24 (17): 2955 ~ 2963

94 Zeng Y P, Jiang D L, Werner J P, et al. Fabrication of Al_2O_3-A/W bioglass bioactivity tapes by tape casting. Materials Letters, 2002, 57 (2): 463 ~ 468

95 Leng Y, Chen J Y, Qu S X. TEM study of calcium phosphate precipitation on HA/TCP ceramics. Biomaterials, 2003, 24 (13): 2125 ~ 2131

96 Chen Q Z, Wong C T, Lu W W, et al. Strengthening mechanisms of bone bonding to crystalline hydroxyapatite in vivo. Biomaterials, 2004, 25 (18): 4243 ~ 4254

97 Yamada Kenji, Imamura Katsuya, Itoh Haruo, et al. Bone bonding behavior of the hydroxyapatite containing glass-titanium composite prepared by the Cullet method. Biomaterials, 2001, 22 (16): 2207 ~ 2214

98 Nagano Masahisa, Nakamura Takashi, Kokubo Tadashi, et al. Differences of bone bonding ability and degradation behaviour in vivo between amorphous calcium phosphate and highly crystalline hydroxyapatite coating. Biomaterials, 1996, 17 (18): 1771 ~ 1777

99 Bai B, Jazrawi L M, et al. The use of an injectable, biodegradable calcium phosphate bone subsitute for the prophylactic augmentation of osteroporotic vertebral compression. Spine, 1999, 24: 1521

100 Fukase Y, Eanes E D, et al, Setting reactions and compressive strength of calcium phosphate cement, J Dent Res, 1990, 69: 1852 ~ 1856

101 Amir A. Mirtci, Jacques Lemaitre, Calcium phosphate cements: study of the β-tricalcium phosphate-dicalcium phosphate-calcite cement, Biomaferials, 1990, 11: 83 ~ 87

102 Khairoun I, Boltong M G, et al. Some factors controlling the injectability of calcium phosphate bone cements. J Mater Sci: Mater Med, 1998, 9: 425 ~ 428

103 Bing Li, Yubao Li, et al. Preparation and properties of self-setting calcium phosphate cement. The third far eastern symposium on biomedical materials, 1997: 224 ~ 225

104 Fernandez E, Gil, F J et al. Improvement of the mechanical properties of new calcium phosphate bone cements in the $CaHPO_4$-α-Ca_3PO_4 system: compressive strength and microstructural development J Biomed Mater Res, 1998, 41: 560 ~ 567

105 Driessens F CM, Demaeyer E AP, et al. Amorphous calcium phosphate cements and their transformation into calcium deficient hydroxyapatite Biocermics, 1996, 9: 231 ~ 234

106 Bohner M, Vanlanduyt P, et al. Composition effects on the pH of a hydraulic calcium phosphate cement J Mater Sci: Mater Med, 1997, 8: 675 ~ 681

107 Laurence C Chow. Development of self-setting calcium phosphate cements. The ceramic society of Japan, 1991, 99 (10): 954 ~ 964

108 Fernandez E Gil F J et al. Calcium phosphate bone cements for clinical applications. J Mater. Sci: Mater Med, 1999, 10: 177 ~ 183

109 Daculsi G, Rohanizadeh R, Weiss P, et al. Crystal polymer interaction with new injectable bone substitute: SEM and Hr TEM study. J Biomed Mater Res, 2000, 50 (1): 1 ~ 7

110 Dai Honglian, Yan Yuhua, Li Shipu, et al. Properties of the cement materials in aTCP-TTCP -$C_6H_8O_7$-H_2O. Bioceramics (Key Engineering Materials), 2001, 13 (192-195): 821 ~ 824

111 戴红莲, 闫玉华, 李世普, 贺建华. α-磷酸三钙-磷酸四钙生物骨水泥的研究. 材料科学与工程, 2002, 20 (3): 331 ~ 335

112 Dai Honglian, Yan Yuhua, Wang Youfa, et al. Evaluation of calcium phosphate cement as a root canal sealer filling material. Journal of Wuhan University of Technology: Mater Sci Ed, 2001, 16 (4): 14 ~ 18

113 Khairoun I, Boltong M G, Driessens F C M, et al. Some factors controlling the injectability of calcium phosphate bone cements. J Mater Sci: Mater Medic, 1998, 9: 425 ~ 428

114 Leroux L, Hatim Z, Freche M, Lacout JL. Effects of various adjuvants (lactic acid, glycerol and chitosan) on the injectability of a calcium phosphate cement. Bone, 1999, 25 (2 supplement): 31S ~ 34S

115 Goncalves S, Brouchet A, Freche M, et al. Formulation of an injectable calcium phosphate cement. Bioceramics. 2001, 13: 789 ~ 792

116 Kopylov P, Runnqvist K, Jonsson K, et al. Norian SRS versus external fixation in redisplaced distal radial fractures: a randomized study in 40 patients. Acta Orthop Scand, 1999, 70: 1 ~ 5

117 Christoffersen J, Christofferen MR, Kolthoff N, et al. Effects of strontium ions on growth and dissolution of hydroxyapatite and on bone mineral detection. Bone, 1997, 20 (1): 47 ~ 54

118 Otsuka M, Matsuda Y, Fox J L, et al. A novel skeletal drug delivery system using self-setting calcium phosphate cement 9: effects of the mixing solution volume on anticancer drug release from homogenous drug-load cement. J Pharm Sci, 1995, 84 (6): 733 ~ 736

119 Sasaki S, Ishii Y. Apatite cement containing antibiotics: efficacy in treating experimental osteomyelitis. J Orthop Sci, 1999, 4: 361 ~ 369

120 Miyamoto Y, Iahikaway K, Takechi M, et al. Basic properties of calcium phosphate cement containing atelocollagen in this liquid or powder phase. Biomaterials, 1998, 19 (7-9): 707 ~ 715

121 Blom E J, Kleirr Nulend J, Klein C P, et al. Transforming growth factor betal incorporated during setting in calcium phosphate cement stimulates bone cell differentiation in vitro. J Biomed Mater Res, 2000, 50 (1): 67 ~ 74

122 Kamegai A, Shimamurs N, Naitou K, et al. Bone formation under the influence of bone morphogenetic protein/self-setting apatite cement composite as a delivery system. Biomed Mater Eng, 1994, 4 (4): 291 ~ 307

123 Meraw S J, Reeve C M, Lohes C M, et al. Treatment of peri-implant defects with combination growth factor cement. J Periodontrol, 2000, 71 (1): 8 ~ 13

124 Joosten U, Joist A, Frebel T, et al. Evaluation of an in situ setting injectable calcium phosphate as a new carrier material for gentamicin in the treatment of chronic osteomyelitis: Studies in vitro and in vivo. Biomaterials, 2004, 25 (18): 4287 ~ 4295

125 Larry K, Hench. Bioceramic: From concept to Clinic. J Am.

Ceram Soc, 1991, 74 (7): 1499 ~ 1503

126 Lu J X, Flautre B, Gallur A, et al. Study of porous interconnections of bioceramic on cellular rehabitation in vitro and in vivo. Bioceramics, 1997, 10: 583 ~ 586

127 Lu J X, Flautre B, Gallur A, et al. Role of interconnection in porous bioceramics on bone recolonization in vitro and in vivo. J. Mater Sci: Mater Med, 1999, 10: 111 ~ 120

128 De Groot K, Wolke J G C, Jansen J A. Calcium phosphate coatings for medical implants. Proc Instn Mech Engs, 1998, 212 H: 137

129 LeGeros R Z. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. Clinical Orthopaedics and Related Research, 2002, 395: 81 ~ 89

130 Pettis G Y, Kaban L B, Glowacki J. Tissue response to composite ceramics hydroxyapaptitie /demineralized bone implant. J Oral Maxillofac, Surg, 1990, 48: 1068 ~ 1074

131 Yamasaki H. Heterotopic bone formation around porius hydroxyapatite ceramicsin the subcutis of dogs. Japan J Oral Biol, 1990, 32: 190 ~ 192

132 Zhang X. A Study of porous block HA ceramics and its osteogenesis. In: Ravaglioli A, Krajewski A. Bioceramics and the Human Body. Amsterdam: Elsevier Science, 1991

133 Yuan Huipin, Kurashina Kenji, de Bruijn Joost D, et al. A preliminary study on osteoinduction of two kinds of calcium phosphate ceramics. Biomaterials, 1999, 20 (19): 1799 ~ 1806

134 Eid K, Zelicof S, Perona B P, et al. Tissue reactions to particles of bone-substitute materials in intraosseous and heterotopic sites in rats: discrimination of osteoinduction, osteocompatibility, and inflammation. Journal of Orthopaedic Research, 2001, 19 (5): 962 ~ 969

135 Chang Bong-Song, Lee Choon-Ki, Hong Kug-Sun, et al. Osteoconduction at porous hydroxyapatite with various pore configurations. Biomaterials, 2000, 21 (12): 1291 ~ 1298

136 Ikeda Noboru, Kawanabe Keiichi, Nakamura Takashi. Quantitative comparison of osteoconduction of porous, dense A-W glass-ceramic and hydroxyapatite granules (effects of granule and pore sizes). Biomaterials, 1999, 20 (12): 1087 ~ 1095

137 Boyde A, Corsi A, Quarto R, et al. Osteoconduction in large macroporous hydroxyapatite ceramic implants: evidence for a complementary integration and disintegration mechanism. Bone, 1999, 24 (6): 579 ~ 589

138 Yang C Y, Wang B C, Wu J D, et al. The influences of plasma spraying parameters on the characteristics of hydroxyaptite coating: a quantitavive study. J Mater Sci: Mater In Med, 1995, 6: 249 ~ 257

139 Brown S R, Turner I G, Reiter H. Residual stress measurement in thermal sprayed hydroxyapatite coating. J Mater Sci: Mater In Med, 1994, 5: 756 ~ 759

140 Bhadang Kinnari A, Gross Karlis A. Influence of fluorapatite on the properties of thermally sprayed hydroxyapatite coatings. Biomaterials, 2004, 25 (20): 4935 ~ 4945

141 Gross K A. Babovic M. Influence of abrasion on the surface characteristics of thermally sprayed hydroxyapatite coatings. Biomaterials, 2002, 23 (24): 4731 ~ 4737

142 Kin H M, Miyaji F, Kokubo T, et al. Adhesive strength of bone like apatite to chemicially treated titanium. Bioceramics. Volume 9. Proceeding of the 9th International Symposium on Ceramics in Medicine. Japan. 1996

143 Ishizawa H, Fujino M, Ogino M. Histomorphometric evaluation of thin hydroxyapatite layer formed through anodization followed by hydrothermal treatment. Bioceramics. Volume 9. Proceeding of the 9th International Symposium on Ceramics in Medicine. Japan: 1996

144 黄立业，憨勇，徐可为. 电化学沉积-水热合成法制备羟基磷灰石生物涂层的工艺研究. 硅酸盐学报，1998, 26 (1): 87 ~ 91

145 Fujishiro Y. Coating of hydroxyapatite coating for biomedical applications. Proceeding of the third national thermal spay conference 1990

146 Ektessabi A M. Surface modification of biomedical implants using ion-beam-assisted sputter deposition. Nucl Instru & Meth In Phy ResB, 1997, 127/128: 108

147 李恒德，肖纪美. 材料表面与界面. 北京：清华大学出版社，1990

148 陈学定，韩文政. 表面涂层技术. 北京：机械工业出版社，1993

149 赵文珍. 超音速火焰喷涂工艺原理及特点. 材料保护，1997, 12: 19 ~ 21

150 Chen J, Tong W, Cao Y, et al. Effect of atmosphere on phase transformation in plasma-sprayed hydroxyapatite coating during heat treatment. J Biomed Mater Res, 1997, 34: 15

151 Deptula A, Lada W, Olczak T, et al. Preparation of calcium phosphate coatings by complex Sol-gel process (CSGP). Bioceramics. Volume 9. Proceeding of the 9th International Symposium on Ceramics in Medicine. Japan: 1996

152 Arias J L, Mayor M B, Garcia-Sanz F J, et al. Physico-chemical properties and biocompatibility of pulsed laser deposited apatitic calcium phosphate coatings. Biomedical Materials Research in the Far East (Ⅲ). The Third Far Eastern Symposium on Biomedical Materials. China: 1997

153 Asaoka N, Best S M, Bonfield W. Electrophoretic deposition of monetite on titanium substrates. Bioceramics. Volume 9. Proceeding of the 9th International Symposium on Ceramics in Medicine. Japan: 1996

154 陈晓明. 电泳共沉积-烧结法制备钛合金表面生物活性梯度陶瓷涂层的研究：〔学位论文〕. 武汉：武汉理工大学生物材料与工程研究中心，2001

155 Gross K A, Berndt C C. In vitro testing of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. J Mater Sci: Mater Med, 1995, 6: 219 ~ 214

156 Hideki Aoki. Science and Medical Applications of Hydroxyapatite. Tokyo: Takayama Press System Center, 1991

157 Goller Gultekin, Demirkran Hande, Oktar, Faik N, et al. Processing and characterization of bioglass reinforced hydroxyapatite composites. Ceramics International. 2003, 29 (6): 721 ~ 724

158 Jinawath Supatra, Pongkao Dujreutai, Suchanek Wojciech, et al. Hydrothermalsynthesis of monetite and hydroxyapatite from monocalcium phosphate monohydrate. The International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3 (7): 997 ~ 1001

159 Suchanek Wojciech, Yashima Masatomo, Kakihana Masato, et al. β-Rhenanite (β-$NaCaPO_4$) as Weak Interphase for Hydroxyapatite Ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18 (13): 1923 ~ 1929

160 Kim Hae-Won, Lee Seung-Yong, Bae Chang-Jun, et al. Porous ZrO_2 bone scaffold coated with hydroxyapatite with fluorapatite intermediate layer. Biomaterials, 2003, 24 (19):

3277 ~ 3284

161 Silva Viviane V, Lameiras Fernando S, Domingues Rosana Z. Microstructural and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite (ZH) composite ceramics for biomedical applications. Composites Science and Technology, 2001, 61 (2): 301 ~ 310

162 Kim Hae-Won. Georgiou George, Knowles Jonathan C, et al. Calcium phosphates and glass composite coatings on zirconia for enhanced biocompatibility. Biomaterials, 2004, 25 (18): 4203 ~ 4213

163 Nordsletten Lars, Hφgåsen Anne Kirsti Myrvang, Konttinen YrjöT, et al. Human monocytes stimulation by particles of hydroxyapatite, silicon carbide and diamond: in vitro studies of new prosthesis coatings. Biomaterials, 1996, 17 (15): 1521 ~ 1527

164 Rey C. Orthopedic biomaterials, bioactivity, biodegradation: a physical-chemical approach. Journal of Biomechanics, 1998, 31 (1): 182

165 Amara M, Lopes M A, Santos J D, et al. Wettability and surface charge of Si_3N_4-bioglass composites in contact with simulated physiological liquids. Biomaterials, 2002, 23 (20): 4123 ~ 4129

166 冯庆玲，崔福斋，张伟．纳米羟基磷灰石/胶原骨修复材料．中国医学科学院学报，2002，24 (2)：124 ~ 128

167 Wen H B, Cui F Z, Zhu X D. Microstructural Features of Non-Union of Human Humeral Shaft Fracture. Journal of Structural Biology, 1997, 119 (3): 239 ~ 246

168 韦正超，蔡道章，张峻峰，金文涛．多孔羟基磷灰石、纤维蛋白和金葡液复合物修复骨缺损的实验研究．中国修复重建外科杂志，2003，17 (5)：363 ~ 366

169 Roldán J Camilo, Jepsen S? ren, Miller Joanna, et al. Bone formation in the presence of platelet-rich plasma vs. bone morphogenetic protein-7. Bone, 2004, 34 (1): 80 ~ 90

170 黄学辉，孙淑珍，吕明等．钙磷酸盐-BMP多孔复合材料的降解与成骨效应．矿物学报，2001，1 (3)：364 ~ 368

171 向安．光子晶体的制备及应用．化学通报，2002，10

172 茹宗玲．光子晶体结构、制备技术和应用进展．电子元件与材料，2002

173 刘军芳．透明陶瓷的研究现状与发展展望．陶瓷学报，2002，23 (4)

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第8卷 无机非金属材料工程（上）

第4篇

传统陶瓷

主 编 同继锋

主 审 欧阳世翕 杨洪儒 陈爱芬 王敬敏

编 写 同继锋 杨洪儒 陈爱芬
谢清云 刘桐荣

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 概　述

1 传统陶瓷的分类和使用

1.1 建筑卫生陶瓷

建筑卫生陶瓷分为建筑陶瓷和卫生陶瓷两大类。

建筑陶瓷分为陶瓷墙地砖、饰面瓦、建筑琉璃制品和陶管四大类。

陶瓷墙地砖分为内墙砖、外墙砖和地砖，用于各种墙面和地面的铺砌，是建筑陶瓷最大的门类。饰面瓦按形状可分为平瓦、脊瓦、三曲瓦、双筒瓦、鱼鳞瓦、牛舌瓦、板瓦、筒瓦、滴水瓦、沟头瓦、方形瓦、S形瓦和其他异形瓦及配件等，用以装饰建筑物的屋面或作为建筑物的构件。琉璃制品按品种可分为瓦类（板瓦、滴水瓦、筒瓦、沟头）、脊类、饰件类（吻、博古、兽）等三类，用于建筑构件及艺术装饰。陶管包括陶瓷管和配件，用于排输污水、废水、雨水、灌溉用水或排输酸性、碱性废水及其他腐蚀性介质等，已逐渐被水泥管或塑料管替代。

卫生陶瓷按种类分为坐便器、洗面器、小便器、蹲便器、净身器、洗涤槽、水箱、小件卫生陶瓷等。坐便器按类型又分为挂箱式、坐箱式、连体式、冲洗阀式四类，按结构又分为冲落式、虹吸式、喷射虹吸式、旋涡虹吸式四种，按安装方式又分为落地式和壁挂式，按排污方向又分为下排式和后排式，按用水量又分为普通型和节水型，按用途又分为成人型、幼儿型、残疾/老人专用型等。小便器按安装方式又分为落地式和壁挂式，按用水量又分为普通型和节水型。洗面器按安装方式又分为台式、立柱式和壁挂式三种，按用水量又分为普通型和节水型。蹲便器按类型又分为挂箱式和冲洗阀式，按用水量又分为普通型和节水型，按用途又分为成人型和幼儿型。净身器按安装方式又分为落地式和壁挂式。洗涤槽按安装方式又分为台式和壁挂式，按用途又分为家用型和公共场所用型。水箱按类型又分为高水箱和低水箱，按安装方式又分为壁挂式、坐箱式和隐藏式三种。小件卫生陶瓷是指皂盒、手纸盒等。

1.2 电工陶瓷

习惯上，把电工陶瓷称为电瓷。电工陶瓷主要是指用于生产高低压电力绝缘子的电瓷材料，是最早使用的陶瓷结构材料和绝缘材料之一。随着现代陶瓷的发展和电力系统的需要，电工陶瓷已不仅仅限于传统意义上用于制造高低压绝缘子的电瓷制品，已扩大到某些现代陶瓷制品，如用于制造避雷器用的ZnO压敏电阻、SiC压敏电阻、$BaTiO_3$高压陶瓷电容器、ZnO线性电阻等。目前我国电瓷行业已更名为绝缘子避雷器行业。尽管电瓷绝缘子在产量上占有绝对优势，但“电瓷”两字已不能概括电工陶瓷行业的全部内涵，电瓷行业已从纯无机材料领域步入有机复合材料领域。从材料角度来看，绝缘子避雷器大体可分为瓷绝缘子、玻璃绝缘子、有机复合绝缘子、SiC避雷器、ZnO避雷器，对应于电瓷材料，玻璃、有机及有机复合材料，功能陶瓷材料。瓷绝缘子在今后若干年内仍占国内市场的主导地位；作为金属氧化物避雷器的核心部件，ZnO压敏电阻在很长时间内将是避雷器制造的首选材料；与避雷器相比，电瓷绝缘子、玻璃绝缘子及有机复合绝缘子之间的竞争和调整正处于进行之中；目前SiC避雷器已逐步退出运行，其余四类材料并存。

1.3 化工陶瓷

化工陶瓷是化学工业中一种重要的非金属耐腐蚀材料，具有耐腐蚀性能和耐磨性能优异、不易氧化、硬度与刚度良好以及耐压强度很高等特点，除氢氟酸、氟硅酸和热浓碱外，几乎不受任何无机酸和有机酸的侵蚀，广泛应用于石油化工、化肥、制药、造纸、冶炼、化纤和电镀等行业中。

按品种可把化工陶瓷分为离心泵、鼓风机、喷射器、烂板机、分离机、塔类、填料、容器（槽、罐、锅、壶）、旋塞与阀门、管道、耐酸耐温砖、耐酸耐磨砖、化学瓷（蒸发皿、漏斗、坩埚）等。

按使用状况可把化工陶瓷分为衬里材料、化学反应设备用材料、液体输送设备用材料和过滤材料等。衬里材料又分为耐酸砖和耐酸耐温砖两种，主要用于砌筑大型设备的酸塔和容器的衬里，也用作砌筑防止酸性介质侵蚀的地面、墙壁和台面等。化学反应设备用材料主要用于制造耐酸陶瓷塔和耐酸陶瓷容器等反应设备，耐酸陶瓷塔分为吸收塔、反应塔、回收塔和干燥塔等，塔内的分配盘、多孔板和填充圈等零件都用陶瓷材料制成；耐酸陶瓷容器主要用于储存或中间收集各种腐蚀性液体和气体，可分为储酸坛、皿口计量反应坛、高位槽、电解槽、酸洗槽和真空过滤器等，器底有平底形、锅底形和球形等，耐酸陶瓷搅拌器、粉碎机械和热交换设备等也常用陶瓷材料制成。液体输送设备用材料主要用于制造耐酸管道、阀、泵、风机和喷射器等流体输送设备，耐酸陶瓷管道和阀门用于输送腐蚀性液体和含有固体颗粒的腐蚀性流体，陶瓷泵广泛用于各种化学工业生产中输送除氢氟酸、浓碱以外的所有化学液体，悬浮液和气体，泵的过流部件如叶轮、泵体、泵盖都用陶瓷材料或玻璃钢制成。我国的耐酸陶瓷泵主要有单级单吸离心泵、耐酸陶瓷砂浆泵、耐酸陶瓷液环真空泵和陶瓷喷射泵等，耐酸陶瓷鼓风机用于输送湿氯气、亚硫酸气、二氧化硫气和氧气、氮气等气体，风机内部所有接触气体的部件如叶轮、壳体都用陶瓷材料制成。作为过滤材料使用的多孔陶瓷具有耐腐蚀、耐高温和强度高等特点，广泛用于酸液、电镀液以至熔融的金属液的过滤和各种有害废气的净化。常见的其他化工陶瓷制品还有圆直型储槽、立式平底计量槽、承插式直管、碟形底四口反应坛、球形五口反应坛、平底真空过滤器、弯头旋塞、矩形储槽、多孔坛等。

化工陶瓷的使用温度一般在15~100℃，温差不宜大于50℃，属脆性材料，缺点是冲击韧性和抗弯强度低、缺乏延展性、抗冲击强度差、耐急冷热性能差等。但由于原料取给方便、加工成本较低廉且性能可靠，仍然是现代化学工业中不可缺少的防腐蚀材料。

2 原材料

2.1 矿物原料

2.1.1 黏土类原料

黏土在陶瓷成形中起黏结作用，在烧成中引入SiO_2和Al_2O_3，形成莫来石晶相。

一般要求黏土的化学组成是SiO_2 60%~70%、Al_2O_3 20%~30%、$Fe_2O_3 \leq 3\%$、$SiO_2/Al_2O_3 = 3:1$。

(1) 黏土的矿物分类

陶瓷工业用黏土类矿物主要有高岭石类、伊利石类、蒙

脱石类和叶蜡石类等。

1）高岭石类　高岭土的主要矿物是高岭石。高岭石的化学通式是 $Al_2O_3·2SiO_2·2H_2O$，理论化学组成 Al_2O_3 39.50%、SiO_2 46.54%、H_2O 13.96%。高岭石结晶属双晶结构，每一晶层由一层硅氧四面体和一层铝氧八面体通过公用的氧原子联系在一起。多水高岭石（埃洛石）与高岭石的结构相同，只是晶层间填充了层间水，化学通式是 $Al_2O_3·2SiO_2·nH_2O$（$n=4\sim6$）。高岭土分硬质高岭土和软质高岭土。我国高岭土资源丰富。苏州土、大同土、界牌土等是典型的高岭石原料，四川叙用土是典型的多水高岭石原料。高岭土是组成传统陶瓷坯体的基本组分。

2）伊利石类　伊利石是一种常见的水云母矿物，化学组成介于高岭石和白云母之间。景德镇瓷石，安徽祁门、广东高中温瓷砂均为含伊利石的原料。这类原料一般可塑性低、干燥强度低、干燥收缩小、烧结温度低，在低温快烧配方中可替代高岭土原料。

3）蒙脱石类　以蒙脱石为主要矿物的黏土叫膨润土，理论化学通式是 $Al_2O_3·4SiO_2·nH_2O$（$n>2$）。蒙脱石的特点是吸水性强、吸水后体积膨胀、颗粒细、可塑性强、干燥强度高、收缩大、易碎裂等。泥浆的凝胶性和触变性很强，不利于注浆坯体使用。我国辽宁、吉林、黑龙江、河北、四川、福建等地都有储量丰富的膨润土。

4）叶蜡石类　叶蜡石的化学通式为 $Al_2O_3·4SiO_2·H_2O$，理论化学组成是 Al_2O_3 28.30%、SiO_2 66.70%、H_2O 5.00%。叶蜡石在加热过程中会产生体积膨胀，可用于减少坯体收缩和高温变形，用途越来越广泛。我国浙江青田、福建寿山等地的叶蜡石储量丰富。

（2）我国典型黏土的化学组成（见表4.1-1）

表4.1-1　我国典型黏土的化学组成　　%

黏土名称	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	灼减量
明砂高岭（水选）	47.28	37.41	0.78	—	0.36	0.10	2.51	0.23	12.03
星子高岭（水选白色）	48.00	36.61	1.08	—	0.32	0.35	1.20	0.15	12.79
星子高岭（淘，红色）	48.62	35.91	1.95	—	0.16	0.15	0.55	0.07	12.62
贵溪高岭（余家淘不）	53.13	31.47	1.01	—	2.00	0.68	2.53	2.07	7.94
临川高岭（已选）	46.57	36.39	0.17	—	1.02	0.28	痕	1.57	14.64
枫阮高岭（淘不）	69.54	19.89	0.36	—	0.13	痕	3.63	0.80	5.40
唐山碱石	44.59	38.23	1.36	0.29	0.58	0.01	—	—	14.71
唐山碱矸	43.50	40.09	0.63	0.30	0.47	—	0.49	0.22	14.28
唐山三节	46.84	35.26	1.34	0.94	0.95	0.66	0.40	0.45	12.61
唐山紫木节	41.96	35.91	0.91	0.96	2.10	0.42	0.37	—	16.96
宽城土（淘洗后）	58.43	32.00	0.31	0.11	0.47	0.42	0.48	0.12	9.64
唐山树皮黏土	56.83	27.30	3.00	—	1.53	—	—	—	10.89
唐山四节	61.97	25.456	1.18	0.70	0.76	0.72	1.78	—	6.98
徐水土	68.12	21.49	0.62	—	—	—	0.42	2.69	7.11
章村土	47.10	40.17	0.20	0.40	0.20	0.05	5.09	2.83	4.76
邯郸红土	54.11	28.36	4.68	1.12	0.74	0.21	0.20	0.15	11.40
界牌红泥	68.52	20.24	0.60	—	0.15	0.75	1.42	1.42	7.49
衡阳马迹泥（块状）	68.64	20.88	0.27	0.08	0.17	0.18	0.91	2.34	5.93
东湖坪田丘泥（块状）	69.46	20.94	0.54	0.20	0.12	0.10	0.22	0.71	7.55
干冲泥	73.19	17.34	1.05	—	0.22	0.21	3.44	0.45	4.35
焦宝石	45.26	38.34	0.70	0.78	0.05	0.06	0.05	0.10	14.46
大青土	63.23	23.45	1.44	1.32	0.42	0.43	2.20	0.35	7.28
莱阳土	73.84	13.09	0.77	—	1.57	2.36	1.71	1.71	6.63
大同土	43.25	39.44	0.27	0.09	0.24	0.38	—	—	16.07
飞天燕土胆	46.58	36.47	0.46	—	1.03	0.11	4.96	0.38	9.54
清远浸潭（洗泥）	47.96	35.27	0.52	—	1.05	0.42	5.48	0.51	9.06
廉江禾了土地原矿	71.66	17.86	0.47	—	0.76	0.25	1.14	0.36	6.90
大埔探简戈洗泥	61.50	25.16	1.12	—	—	0.78	3.38	0.38	7.69
苏州土2#	47.20	36.35	0.83	—	0.49	0.18	痕	0.40	15.22
无锡白泥	63.48	24.18	1.15	1.02	0.33	0.29	4.19	0.55	4.91
信阳膨润土	64.86~71.68	10.04~12.61	0.63~1.42	—	1.59~2.02	2.70~3.11	0.25~0.35	0.15~0.25	13.52~15.17
上店土	45.64	37.50	0.83	1.16	0.46	0.56	—	0.02	13.81
大板高岭	70.32	20.31	0.73	—	0.56	0.70	—	—	7.68
宝国老黏土	76.44	14.52	1.50	—	0.51	0.44	—	0.34	2.89
小平房陶土	72.80	18.56	0.70	0.08	0.63	0.36	—	0.06	7.35
林东叶蜡石	62.70	31.08	0.48	—	未测	0.42	未测	未测	5.37
叙永埃洛石	39.08~44.22	35.34~39.46	0.13~0.135	—	0.00~0.42	0.00~0.41	0.01~0.50	0.01~0.15	15.08~14.26
汉原小堡高岭土	45.18	36.38	0.67	0.03	0.09	0.86	—	0.20	15.78
高坡高岭土	46.42	39.40	0.10	0.15	0.09	0.09	—	0.09	13.80
毛狗冲黏土（选后）	73.40	16.05	0.24	—	0.11	2.22	—	0.12	4.20
个旧瓷土（原矿）	76.08	13.00	1.08	—	—	—	—	3.44	5.18
府谷高岭石黏土地岩	44.25	37.09	0.42	1.03	0.45	0.07	—	0.02	16.19

（3）我国典型黏土的矿物组成（见表4.1-2）

表4.1-2 我国典型黏土的矿物组成

黏土名称	产地	示性矿物组成/%	黏土名称	产地	示性矿物组成/%
明砂高岭（水选）	江西省景德镇市东乡高岭村	高岭石70～80，埃洛石（多水高岭石），5～10，白云母类10～20	徐水土	河北徐水县	黏土矿物约47，长石约16，石英约37
星子高岭（水洗，白色）	江西星子县	高岭石约70，石英约14，白云母类约16	章村土	河北沙河县章村	伊利石+水云母>80
星子高岭（淘，红色）	江西星子县	高岭石约70，石英约14，云母类约16	邯郸红土	河北邯郸峰峰矿南	高岭石+水云母>80
贵溪高岭（余家淘不）	江西贵溪县余家牛泉岭	高岭石约50，长石类约35，白云母类约20	界牌桃红泥	湖南衡阳界牌	高岭石约65～70，石英约25～30
临川高岭	江西临川	高岭石约90，石英约5，长石类约16	衡阳马迹泥（块状）	湖南衡阳马迹	高岭石约70，石英约20
枫沅高岭（淘不）	江西乐平枫沅村	高岭石约20，石英约40，绢云母类约31	东湖坪田丘泥（块状）	湖南衡阳东湖	高岭石约90～95，石英约5～10
唐山碱矸	河北唐山	高岭石约96，石英约2，其他约2	干冲泥	湖南醴陵八步桥	高岭石约30～50，石英约35～55，云母约15～20
唐山碱石	河北唐山	高岭石约93，杂质约1，其他约2	焦宝石	山东淄博	高岭石主量
唐山三节	河北唐山	高岭石约87，杂质约6，其他约3	大青土	山东淄博山头	高岭石+水云母主量
唐山紫木节	河北唐山	高岭石约87，长石约2，杂质约4	莱阳土	山东莱阳	蒙脱石主量
宽城土（淘洗后）	河北唐山宽城	黏土矿物约72，长石约8，石英约20	大同土	山西大同	高岭石主量
唐山树皮黏土	河北唐山	黏土矿物约66，长石约8，石英约20	飞天燕原矿	广东潮安县	高岭石15.76，长石类2.55，云母类19.20，石英59.70
唐山四节	河北唐山	黏土矿物约60，长石约11，石英约27	飞天燕土胆	广东潮安县	高岭石35.06，长石类3.14，水云母类43.80，石英12.71
清远浸潭（洗泥）	广东清远县	高岭石34.93，长石类4.34，水云母类3.26，石英50.44	小平房陶土	辽宁建平县万寿	高岭石约41，石英约54
大埔探筒戈洗泥	广东大埔县	高岭石42.54，长石类22.59，水云母类10.90，石英20.34	林东叶蜡石	辽宁省巴林右旗	叶蜡石约80，石英约9
廉江禾了土（原矿）	广东廉江	高岭石32.53，长石类1.8，水云母类7.36，石英54.47	汉源小堡高岭土	四川汉源小堡	由准埃洛石与，埃洛石组成
苏州土2#	江苏苏州	高岭石主量，埃洛石余量	毛狗冲黏土（选后）	贵州贵阳黔陶	蒙脱石60，石英2～4，水云母30
无锡白泥	江苏无锡市阳山	水云母及石英	高坡高岭土	贵阳市高坡	埃洛石（多水高岭土），98～99
信阳膨润土	河南省信阳县	蒙脱石约60，石英约10	叙永埃洛石	四川叙永县	埃洛石（多水高岭土），80～95
上店土	陕西铜川上店村	高岭石主量	个旧瓷土（原矿）	云南个旧市白马寨	石英20～25，黑云母5～7，长石50～70
大板高岭	辽宁省巴林右旗干木伦	迪开石约50，石英约46	府谷高岭石黏土岩	陕西省府谷县	高岭石>94，炭质1～2，褐铁矿、黄铁矿、菱铁矿，0.5～1.2，其他为埃洛石（多水高岭石）、石墨、白钛石、水云母
宝国老黏土	辽宁省北票县宝国老	高岭石约24，长石约29，石英约47			

(4) 陶瓷用黏土的牌号及化学成分

1) 陶瓷用黏土的牌号见表4.1-3。

表4.1-3　黏土的分类和烧后呈色

分类	等　级	牌号	原矿烧后外观要求（1 200℃氧化气氛）
软质黏土（RN）	一级（RN-1）RN-1-1	RN-1-2	白色，土状或块状，强吸水 白色，砂或粉砂状，吸水或弱吸水
	二级（RN-2）	RN-2-1 RN-2-2	微粉红白色，土状或块状，强吸水 褐白色，土块状，吸水或弱吸水
	三级（RN-3）	RN-3-1 RN-3-2	浅褐色，土块状，吸水或强吸水 浅红色，土状或块状，弱吸水或不吸水
	四级（RN-4）	RN-4	红色，致密块状，不吸水，不膨胀
硬质黏土（YN）	一级（YN-1）	YN-1-1 YN-1-2	白色，有裂隙的块状或坚硬块状，强吸水 白色，致密块状，弱吸水
	二级（YN-2）	YN-2-1 YN-2-2	灰白色，有时有红色铁斑、微裂纹，块状或致密块状，强吸水 褐白色，致密块状，弱吸水
	三级（YN-3）	YN-3-1 YN-3-2	杂色，块状，吸水性比较强 杂色，致密块状，不吸水
	四级（YN-4）	YN-4	红色，可见明显层理，断面粗糙呈贝壳状，吸水或不吸水，不炸裂或不严惩炸裂

2) 不同牌号黏土的化学成分见表4.1-4。

表4.1-4　不同牌号黏土的化学成分　%

牌号	$Al_2O_3 \geqslant$	$Fe_2O_3 \leqslant$	$TiO_2 \leqslant$	$SO_3 \leqslant$
RN-1-1	35	0.8	0.2	0.3
RN-1-1	20			
RN-2-1	30	1.2	0.8	0.5
RN-2-2	18			
RN-3-1	25	1.5	1.2	0.5
RN-3-2	15			
RN-4	18	无要求	无要求	1.0
YN-1-1	37	0.5	0.5	0.3
YN-1-2	18			
YN-2-1	35	0.8	1.0	0.8
YN-2-2	15			
YN-3-1	30	1.2	1.2	0.8
YN-3-2	13			
YN-4	18	无要求	无要求	<1.0

2.1.2　长石类原料

长石在坯料中起熔剂作用，使坯体致密。

(1) 长石的分类

1) 按化学组成可分为：钾长石 K9（$AlSi_3O_8$）或 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$、钠长石 Na（$AlSi_3O_8$）或 $NaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$、钙长石 Ca（$Al_2Si_2O_8$）或 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$、钡长石 Ba（$Al_2Si_2O_8$）或 $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$。

2) 按化学成分与结晶化学特点可分为以下几种。

钾钠长石亚族正长石 K($AlSi_3O_8$)单斜晶系；(正长石亚族)微斜长石 K($AlSi_3O_8$)三斜晶系；K($AlSi_3O_8$)-Na($AlSi_3O_8$)透长石(Na、K)K($AlSi_3O_8$)单斜晶系；歪长石(Na、K)($AlSi_3O_8$)三斜晶系；斜长石亚族 K($AlSi_3O_8$)100%～90%，Ca($Al_2Si_2O_8$)0～10%；更长石 Na($AlSi_3O_8$)90%～70%，Ca($Al_2Si_2O_8$)10%～30%；中长石 Na($AlSi_3O_8$)70%～50%，K($AlSi_3O_8$)－Ca($Al_2Si_2O_8$)30%～50%；拉长石 Na($AlSi_3O_8$)50%～30%，Ca($Al_2Si_2O_8$)50%～70%；培长石 Na($AlSi_3O_8$)30%～10%，Ca($Al_2Si_2O_8$)70%～90%；钙长石 Na($AlSi_3O_8$)10%～0%，Ca($Al_2Si_2O_8$)90%～100%，三斜晶系。

(2) 长石的物理化学性质(见表4.1-5)

表4.1-5　长石的物理化学性质

项目＼指标＼种类		钾长石	钠长石	钙长石	钡长石
颜色		白、肉红、灰黄等	白，有时为红黄绿、灰黄等	白、灰、黄或红色	—
相同密度		2.56	2.605	2.77	3.45
硬度		6～6.5	6～6.5	6～6.5	6～6.5
晶系		单斜	三斜	三斜	单斜
组成/%	SiO_2	64.70	68.70	43.20	32
	Al_2O_3	18.40	19.50	36.70	27
	$RO(R_2O)$	K_2O　16.90	Na_2O　11.80	CaO 20.10	BaO 40.90
线胀系数/K^{-1}		7.5×10^{-6}	7.4×10^{-6}		
比热容/$kJ \cdot (h \cdot K)^{-1}$		0.781 7～0.790 0	0.794 2～0.823 5	0.809 7	
熔融温度/℃		1190（异元熔融）	1 100	1 550	1 725
熔融范围/℃		1 130～1 450。因变体存在，于1 150～1 200左右熔融，1 250～1 290全部熔化	1 120～1 250。因变体存在，常低于此温度	1 250～1 550。因混有钠长石，常低于此温度	

(3) 陶瓷用长石的质量要求

把陶瓷用长石类原料分为1级、2级、3级三个等级。

1) 外观质量　原矿应为致密块状，无明显云母和其他黏土杂质，无严重铁质污染，外观通常为肉红色、白色、浅

黄色；原矿或粉末在1 350℃煅烧后，要求1级、2级长石为透明或乳白色，无明显斑点、气泡；3级为透明或浅黄色，允许有少量斑点。

2）化学成分见表4.1-6。

（4）我国主要长石原料的化学组成（见表4.1-7）

2.1.3　石英类原料

石英类原料高温时可提高液相黏度，防止高温变形；冷却过程主要起骨架作用。

（1）石英矿物的类型和特性（见表4.1-8）

（2）石英的晶型转变（见图4.1-1所示）

表4.1-6　不同等级长石的化学成分要求

原料名称	级别	$Fe_2O_3+TiO_2$	其中 TiO_2	K_2O+Na_2O	其中 K_2O	其中 Na_2O
钾长石	1	≤0.20	≤0.05	≥13.0	>10.0	
	2	≤0.30	≤0.10	≥12.0	>8.0	
	3	≤0.50	≤0.20	≥10.0	$K_2O>Na_2O$ 含量	
钠长石	1	≤0.20	≤0.05	≥10.0	不限	>8
	2	≤0.30	≤0.10	≥9.0	不限	>7
	3	≤0.50	≤0.20	≥8.0	$K_2O>Na_2O$ 含量	

注：全国矿产储量委员会提出的长石质量要求为 $K_2O+Na_2O>10\%\sim15\%$、$Fe_2O_3+TiO_2<1\%$、$K_2O/Na_2O>2$。

表4.1-7　我国主要长石原料的化学组成　%

原料名称	产地	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 (TiO_2)	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	灼减量
星子长石	江西省星子县	65.13	19.60	0.60	0.21	0.13	6.67	7.40	0.68
修水长石	江西省修水县	63.40	21.89	0.09	0.21	0.05	10.49	3.08	0.47
天宝长石	江西省景德市	61.27	22.02	0.09	0.08	0.13	13.22	0.53	2.41
滦县长石	河北省滦县	65.25	19.71	0.13	0.10	0.02	10.85		0.12
邢台长石	河北省邢台	65.41	18.38	0.23	0.33	0.04	15.60	2.53	0.09
新沂钾长石	江苏省新沂	64.98	17.86	0.37	0.37	0.06	13.06	2.62	0.16
新沂钠长石	江苏省新沂	68.24	19.33	0.08	0.51	0.14	0.18	10.86	0.40
徐州钾长石	江苏省徐州曹林庄	64.52	18.93	0.15	0.40	0.20	14.70	0.35	0.20
杨树庄长石	河南省辉县杨树庄	63.40	24.46	0.15	3.18			约9.69	0.33
王岗长石（红）	河南省光山县王岗	65.41	20.47	0.15	0.25		15.07		0.16
王岗长石（白）	河南省光山县王岗	66.57	21.85	0.11	1.15		10.77		0.34
洛南长石	陕西省洛南	64.48	19.00	0.25	0.26		10.06	0.76	0.26
淮南长石	安徽省淮南	70.81	16.05	0.42（0.62）	1.30	1.14	7.90		1.22
新疆长石	新疆尾垭	65.20	18.70	0.15	0.85	0.05	10.78	4.15	0.40
湖北北港长石	湖北通城县北淮	64.36	18.79	0.30	0.16		11.75	3.32	0.24
资源长石	广西省资源县	65.91	17.89	0.21	0.34	0.20	13.96		0.77
平江长石	湖南省平江县	65.22	19.18	0.02	0.36	0.23	9.74	4.20	0.83
临湘长石	湖南省临湘江县	65.97	18.75	0.15	0.38		11.92	1.97	0.45
岳阳长石	湖南省岳阳	64.28	20.44	0.36	0.83	0.08	14.12		0.28
华容长石	湖南省华容	65.21	19.62	0.13	0.32	0.30	14.13		0.28
衡山长石	湖南省衡山	66.29	20.95	0.02	0.97	0.64	0.90	9.58	0.38
双峰长石	湖南省双峰	65.35	20.08	0.10	0.08	0.29	8.72	4.91	0.76
溆浦长石	湖南省溆浦	68.39	20.30	0.08	0.25	0.13	0.89	9.74	0.61
湘乡长石	湖南省湘乡	64.98	18.16	0.23	0.78	0.25	11.08	3.49	0.52
九嶷长石	湖南省岳阳九嶷	64.20	19.93	0.07	0.28	0.20	11.50	2.33	1.76
兰山长石	湖南省兰山	62.94	20.53	0.10	0.25	0.18	11.67	2.83	1.23
闻喜长石	山西省闻喜	14.62	19.98	0.17	0.62	0.32	8.72	4.51	

表 4.1-8 石英矿物的类型和特性

同质多变体 / 项目	α-石英	β-石英	β-鳞石英	β-方石英	蛋白石
形成温度（常压）/℃	<573	573~867	867~1 470	1 470~1 713	
晶系	三方晶系	六方晶系	斜方晶系	等轴晶系	非晶质
相对密度	2.65	2.51	2.27	2.22	因含水不同而变化，1.9~2.5
形态	菱面体和六方柱聚形	常见六方双锥	常见假六方板状	常见八面体	块状、多孔状、钟乳状，无固定形态
硬度	7	7			5~6
成因	分布十分广泛，中酸性岩浆岩热液、沉积、变质	只见于酸性喷出岩和浅成岩	酸性喷出岩	酸性喷出岩	火山温泉沉积，硅酸盐风化分解，古生物骨骼

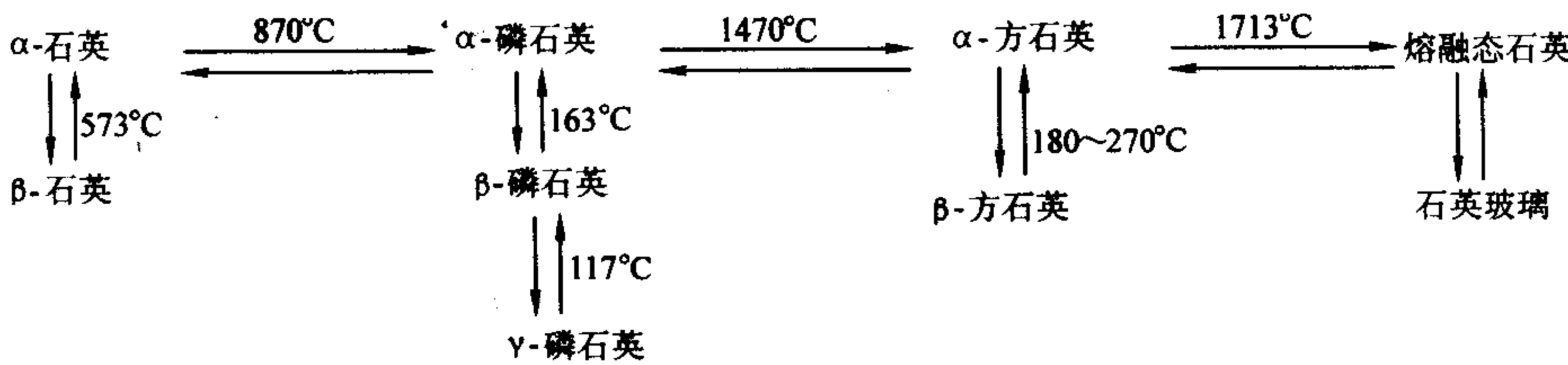


图 4.1-1 石英的晶型转变图解

(3) 石英晶型转变的体积变化（见表 4.1-9）

表 4.1-9 石英晶型转变的体积变化

转化	温度/℃	体积膨胀/%
β-石英⇌α-石英	573	0.82
α-石英⇌α-鳞石英	870	16.0
α-鳞石英⇌α-方石英	1 470	4.7
α-方石英⇌熔融态石英	1 713	0.1
α-鳞石英⇌β-鳞石英	163	0.2
β-鳞石英⇌γ-鳞石英	117	0.2
α-方石英⇌β-方石英	180~270	2.8

(4) 陶瓷用石英类原料的质量要求

把陶瓷用石英类原料分为1级、2级、3级三个等级。

1) 石英类原料的外观质量　石英原矿为块状，外观为白色或乳白色透明或半透明，无严重铁质污染，石英砂为颗粒状或粉末状，经1 350℃煅烧后，要求1级、2级为洁白或白色，3级为白色或浅黄色。

2) 石英类原料的化学成分　见表 4.1-10。

表 4.1-10 不同等级石英的化学成分要求

名称	级别	化学成分/%		
		SiO_2	$Fe_2O_3+TiO_2$	其中 TiO_2
石英	1	≥99	≤0.10	≤0.02
	2	≥97	≤0.20	≤0.05
	3	≥95	≤0.30	≤0.10
石英砂	1	≥98	≤0.20	≤0.05
	2	≥96	≤0.30	≤0.10
	3	≥94	≤0.50	≤0.15

注：1.《矿产工业要求手册》规定：$SiO_2>98.5\%$、$Fe_2O_3+TiO_2<0.5\%$。
2. 电瓷用硅质原料（宜春石英粉）要求：$SiO_2\geq99\%$、磁铁吸出物含量≤0.01%、颗粒度>63 μm的含量小于2%、外观白色或灰白色。

(5) 我国主要石英矿的化学组成（见表 4.1-11）

表 4.1-11 我国主要石英矿的化学组成　%

原料名称	产地	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 (TiO_2)	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	灼减量
星子石英	江西省星子县	90.17	0.83	0.07	0.14	0.56			0.26
都昌石英	江西省都昌县	99.23	0.44	0.06	0.24	0.07			0.46
宜春石英	江西省宜春县	99.57		0.06					0.10
天宝石英	景德镇市天宝	99.23	0.44	0.06	0.24	0.07			0.46
贵溪石英	江西省贵溪县	98.70	0.58	0.07	0.04	0.11	0.09	0.06	0.43
芦龙石英	河北省芦龙	98.52	0.45	0.24	0.40	0.15			0.54
曲阳石英	河北省曲阳	98.98	0.17	0.08	0.69	0.08			0.14
新乐石英	河北省新乐	99.15	0.30	0.06	0.09	0.06			0.30

续表 4.1-11

原料名称	产 地	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 (TiO_2)	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	灼减量
青龙石英	河北省青龙	98.68	0.54	0.15	0.28	0.12			0.17
秦皇岛石英	河北省秦皇岛	98.15	0.51	0.13		0.16			0.10
唐山石英	河北省唐山市	98.54	0.72	0.27	0.37	0.25			
石门石英	河北省唐山市	99.19	0.13	0.03					0.08
邯郸石英	河北邯郸	98.63	0.04	0.24	0.11		0.05	0.10	0.07
泰安脉石英	山东省泰安县	98.85	0.22	0.21					0.28
东海石英	江苏省东海	98.60	0.76	0.32	0.23	0.25			
上田石英	福建省上田	94.68	3.18	0.07	0.31	0.11			1.53
同安石英	福建省同安	97.77	1.07	0.08	0.08	0.06			0.10
黄坊石英	福建省连城县黄坊	98.98	0.46	0.35	0.06	0.11	0.31	0.05	0.29
新亭石英	福建省连城县牯田	97.59	0.56	1.53		0.29	0.35	0.05	0.18
杨树庄石英	河南省辉县杨树庄	98.55		0.06					0.20
新安石英	湖南省新安县铁门	97.11	0.09	0.1					0.65
木岱口石英	浙江尤泉县木岱口	97.62	0.59	0.06	0.28	0.16			0.49
湖州石英	浙江湖州县	97.44	1.32	0.28					
义县石英	辽宁省义县	97.85		0.16					0.39
凤阳石英	安徽省凤阳县黄泥埔	99.48	0.30						
庐山石英	安徽省芦江	93.52							
顺岗石英	安徽省芦江顺岗	96.00							
新疆石英	新疆省尾垭县	98.07	0.78	0.03					0.40
平江石英	湖南省平江县	99.65			0.06	0.19			
临湘石英	湖南省临湘县	99.06	0.26	0.10	0.21	0.09	0.15		
长沙石英	湖南省长沙县	97.91	0.70	0.06	0.43	0.12	0.82		0.80
汨罗石英	湖南省汨罗县	98.33	0.45		0.27	0.10			
湘乡石英砂	湖南省湘乡县	99.28		0.30					0.21
湘潭石英	湖南省湘潭	98.13		0.19					0.41
醴陵东堡砂石	湖南省醴陵	88.24	7.50	0.20	0.68	0.48	0.81	0.81	2.53
栗山坝砂石	湖南省醴陵	89.44	0.63	0.41		0.54	1.24	1.24	2.09
保靖杰坳砂石	湖南省保靖县	94.34	3.99	0.20	0.28	0.19	0.44	0.44	1.10
大连海卵石	辽宁省大连市	97.91	0.92	0.15					0.54
峡山口硅藻土	江西省萍乡市	95.73	1.94	0.70	0.21	0.30	0.37		1.10
峡山口硅藻土	江西省萍乡市	88.75	5.11	1.79	0.32	0.46	1.52		1.95
集宁石英	内蒙集宁市	99.77	0.07	0.008	0.04	0.09	0.08		
乌达石英	内蒙乌海市乌达煤矿	98.45	1.33	0.08	0.56		0.41		0.40
固阳石英	内蒙包头市效区固阳	98.30	0.69	0.05	0.26	0.05	0.51		0.39
明安石英	内蒙乌拉特前旗	97.12	1.88	0.04	0.31	0.03	0.75		0.44
前旗石英	内蒙乌拉特前旗	90.82	4.96	0.22	0.54	0.89	1.49		0.66
白康灰		94.66	0.27	0.49	0.64	1.22	2.63		0.02

2.1.4 铝矾土及熟料

(1) 铝矾土

由铝的氢氧化物一水硬铝石、一水软铝石和三水铝石矿物组成。主要由含铝较多的岩石经强烈化学风化作用或由胶体沉积而成，是提炼金属铝的主要矿石，也用作电瓷、耐火材料、人工磨料的原料。铝矾土矿执行标准 JB/T 5893—91，化学组成和物理性能见表 4.1-12。

(2) 铝矾土熟料

表 4.1-12 铝矾土的化学组成和物理性能

化学组成/%					
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$CaO+MgO$	K_2O+Na_2O	TiO_2
<10	≥85	≤1	<1	<1.5	≤4

物理性能			
真密度 /$g \cdot cm^{-3}$	颗粒度 (>63 μm) /%	磁铁吸出物含量 /%	耐火度 /℃
>3.55	<1	<0.01	≥1 790

注：铝钒土粉主晶相刚玉和莫来石总量应≥80%。

经高温煅烧后的铝矾土，主要用于制造耐火材料，执行标准 GB 8356，产品技术要求见表 4.1-13。

2.1.5 其他矿物原料

传统陶瓷工业用其他矿物原料见表 4.1-14。

2.2 化工原料

传统陶瓷工业的化工原料主要用于釉料与色料的制造。以工业纯为主，也有用化学纯或实验试剂的，一般不用优级纯和分析纯。

表 4.1-13 铝矾土熟料的基本性能要求

牌号	化学组成/%					体积密度 /$g \cdot cm^{-3}$	吸水率 /%
	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	$CaO+MgO$	K_2O+Na_2O		
GAL-88	≥88	≤1.5	≤4.0	≤0.4	≤0.4	≥3.15	≤4
GAL-85	≥85	≤1.6	≤4.0	≤0.4	≤0.4	≥3.10	≤4
GAL-80	>80	≤2.0	≤4.0	≤0.5	≤0.5	≥2.90	≤5
GAL-70	>70~80	≤2.0	—	≤0.6	≤0.6	≥2.75	≤5
GAL-60	>60~70	≤2.0	—	≤0.6	≤0.6	≥2.65	≤6
GAL-50	>50~60	≤2.5	—	≤0.6	≤0.6	≥2.45	≤6

2.2.1 氧化物类原料

见表 4.1-15。

2.2.2 金属盐类原料

见表 4.1-16。

表 4.1-14 传统陶瓷工业用其他矿物原料的基本性能

名称	化学组成	基本性能
锡石 SnO_2		四方晶系，晶体常呈四方柱和四方双锥聚形，通常为粒状。经常含有 Nb、Ta、Ti、Fe 等混入物。黄褐、黄色，含 Nb、Ta 高者甚至为沥青黑色。条痕白色至淡黄褐色，金刚光泽，断口呈强油脂光泽。硬度 6~7。相对密度 6.8~7.0。主要用作釉料的乳浊剂
金红石 TiO_2		四方晶系，晶体呈柱状至针状。成分复杂，含有 Fe^{2+}、Fe^{3+}、Sn^{4+}、Nb^{5+}、Ta^{5+} 等类质同相混入物。常呈褐色、红褐色或暗红色，含铁多者呈黑色，半透明。条痕黄至黄褐，金刚石光泽。硬度 6~6.5。相对密度随成分发生变化，约为 4.2~5.6，熔点 1 560℃。用作珐琅或低温陶器釉的乳浊剂
锆英石 $ZrSiO_4$	ZrO_2 67.1%，SiO_2 32.9%	四方晶系，常呈四方柱与四方双锥的聚形，短柱至长柱状。晶体随成因而变化。纯净者无色，常染成黄、橙、红、褐色。金刚光泽，有时呈油脂光泽。硬度 7~8，相对密度 4.6~4.71。性脆。非晶质化硬度可降至 6，相对密度降至 3.8。用于降低釉的热膨胀、提高釉的热稳定性和化学稳定性，作为乳浊剂等
锂辉石 $LiAlSi_2O_6$	Li_2O 8.07%，Al_2O_3 27.44%，SiO_2 64.49%	单斜晶系，柱状晶体，晶面具纵纹，集合体成柱状，也有呈致密隐晶块体。含有 Na^+、Fe^{3+}、Cr^{3+}、Mn^{3+} 等混入物。白色，常呈潜黄绿色及淡紫色调。硬度 6.5~7，相对密度 3.03~3.2，熔点 1 423℃。用作釉的助熔剂，增加釉面光泽度
锂云母 $KLi_{1.5}Al_{1.5}(AlSi_3O_{10})(F, OH)_2$	K_2O 4.82%~13.85%，SiO_2 1.23% ~ 5.90%，Al_2O_3 11.33%~28.82%，SiO_2 46.90% ~ 60.06%，H_2O 0.65% ~ 3.15%，F 1.36%~8.71%	单斜晶系，晶体常呈板状，但少见。通常呈片状、鳞片状集合体。混入物中常含有 CsO、Rb_2O 等。常呈浅紫色，有时为白色、桃红色（含 Mn）。玻璃光泽。解理面呈珍珠光泽。硬度 2.5~4。相对密度 2.8~2.9。用于陶瓷坯体的添加剂 其他含锂矿物有：锂磷铝石 $LiAl(PO_4)F$、透锂长石 $Li[Al, Si_4O_{10}]$、铁锂云母 $KLiFeAl(Si_3AlO_{10})(F, OH)$ 等
硼砂 $Na_2(B_4O_7) \cdot 10H_2O$	Na_2O 16.2%，B_2O_3 36.6%，H_2O 47.2%	单斜晶系，晶体短柱状，土状集合体和致密块体常见。无色或白色，微带灰绿和蓝色等。玻璃光泽，断口油脂光泽。硬度 2~2.5。相对密度 1.69~1.72。易溶于水 用于陶瓷釉料中可降低釉的熔点和黏度，减少析晶倾向，提高热稳定性，减少釉裂，增强釉的光泽度和硬度。硼和钴、钛、镍等可制成金属陶瓷。工业硼砂的质量要求见 GB537—84
方铅矿 PbS	Pb 86.6%，S 13.4%	等轴晶系。灰黑色，条痕钢黑色、金属光泽。硬度 2~3，相对密度 7.4~7.6
重晶石 $BaSO_4$	BaO 65.7%，SO_3 34.3%	斜方晶系。通常成板状集合体，粒状或致密块状，也有具同心带状构造的钟乳状和具放射状构造的结核。纯净者无色透明，因含杂质而染成灰白、浅褐、浅红等。硬度 3~3.5，相对密度 4.3~4.7

表 4.1-15　氧化物类原料的基本性能

名　　称	基 本 性 能
铅丹（红丹）Pb_3O_4	相对密度 9.1。纯品呈鲜橙红色粉末，有毒。600℃分解 $2Pb_3O_4 \longrightarrow 6PbO + O_2$，PbO 熔点为 888℃。铅丹从无纯者，其杂质多为 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、Pb、Cu 等
氧化锌 ZnO	俗称锌白，又名亚铅华，自然界较稀少。白色粉末，相对密度 5.5～5.6
氧化钴 CoO	相对分子质量为 74.93，灰绿色立方晶体。常温下在空气中氧化为棕色，进一步变为黑色。相对密度为 6.45，熔点（1 795±20）℃，溶于无机酸溶液为红色。不溶于水和乙醇。在空气中煅烧 390～890℃生成 Co_3O_4，温度高于 2 800℃时分解
氧化高钴 Co_2O_3	又名黑色氧化钴或三氧化钴。相对分子质量为 165.86，相对密度 5.18。熔点 895℃。不溶于水和醇，溶于热盐酸和热硫酸，分别放出氯气和氧气
氧化铜 CuO	相对分子质量 79.55。相对密度 6.40（立方）、6.45（三斜）。熔点 1 326℃，在 1 026℃部分分解为氧化亚铜和氧气，不溶于水
二氧化锰 MnO_2	相对分子质量 79.55，相对密度 5.026。不溶于水和硝酸，在空气中热至 535℃分解成 Mn_2O_3 并放出氧气，900℃以上为 Mn_3O_4
三氧化二铁 Fe_2O_3	又名红色氧化铁，相对分子质量 159.69。相对密度 5.24，熔点 1 565℃。不溶于水
三氧化二铬 Cr_2O_3	又名铬绿，相对分子质量 151.19。相对密度 5.21，熔点 226 625℃。沸点 4 000℃。不溶于水、酸、碱溶液，能溶于热的溴酸钾溶液
其他氧化物	包括：氧化锑（Sb_2O_3）、氧化钛（TiO_2，可用金红石）、氧化镍（NiO）、氧化铋（Bi_2O_3）、氧化镁（MgO）、氧化铝（Al_2O_3，工业纯）、五氧化二钒（V_2O_5）、氧化锆（ZrO_2）及稀土氧化物（$Nd_2O_3 \cdot CeO_2$）等

表 4.1-16　金属盐类原料的基本性能

名　　称	基 本 性 能
碳酸钡 $BaCO_3$	相对分子质量 193.35，有毒，微溶于水，不溶于乙醇，溶于酸和氯化铵溶液。常压下热至 1 360℃分解为 BaO 和 CO_2。α 型为白色六方晶体，相对密度 4.43，熔点 1 740℃；β 型 928℃变为 α 型；γ 型为白色斜方晶体
碳酸锂 Li_2CO_3	相对分子质量 73.89，白色轻质碱性粉末。相对密度 2.11，熔点 723℃，1 310℃时分解。在冷水中比热水中溶解度大
碳酸锰 $MnCO_3$	相对分子质量为 114.95，相对密度 3.125，热至 100℃时开始分解成氧化锰（Ⅱ）和二氧化碳。不溶于水
碳酸锶 $SrCO_3$	相对分子质量 147.63，相对密度 3.70，熔点 1 497℃，微溶于水，820℃开始分解，1 340℃渐渐失去 CO_2，白热时完全分解
其他金属盐	包括：硫酸铍（$BeSO_4$）、硝酸钾（KNO_3）、硝酸钠（$NaNO_3$）、磷酸钙［$Ca_3(PO_4)_2$］

2.2.3　其他化工类原料

主要包括：氟化钙（CaF_2）、氯化铵（NH_4Cl）、氯化亚铜（CuCl）、氯化亚锡（$SnCl_2$）、氯化钠（NaCl）、氢氧化铝［$Al(OH)_3$］、氢氧化铁［$Fe(OH)_3$］、钼酸（$H_2MoO_4 \cdot H_2O$）、碱式碳酸铅［$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$，即铅白或铅粉］等。

2.3　辅助材料

2.3.1　石膏

陶瓷工业模用石膏主要是二水石膏。石膏分为硬石膏和二水石膏两种。硬石膏是无水硫酸钙（$CaSO_4$），二水石膏是含水硫酸钙（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）。

（1）二水石膏的特性

化学组成：CaO 32.5%、SO_3 46.6%、H_2O 20.9%。

晶体构造：单斜晶系。

形态：晶体沿（100）成板状，且常以//（100）成燕尾双晶，也常成纤维状集合体和致密块状，也有土状产出的。

物性：白色，也有无色透明的，因含杂质而成各种浅色。玻璃光泽，解理沿（010）极完全，平行（100）和（011）中等。硬度 1.5～2.0。相对密度 2.3。

成因：主要为化学沉积。也可由硬水石膏吸水而成。

（2）陶瓷模型用石膏的质量要求

陶瓷模型用石膏粉分为 α-半水石膏和 β-半水石膏两大类，按质量要求各分为Ⅰ级和Ⅱ级两个等级，半水石膏粉的质量要求见表 4.1-17。

表 4.1-17　陶瓷模型用半水石膏粉的质量要求

指 标 名 称		等　　级	
		Ⅰ级	Ⅱ级
CaO	/%	>35	>30
SO_2	/%	>50	>44
结晶水	/%	>5.5	>5
氧化铁	/%	<0.5	<0.8
酸不溶物		<1	<2
40 目筛余量		0	

续表 4.1-17

指标名称		等级	
		Ⅰ级	Ⅱ级
100目筛余量		<2	
初凝时间 /min	α	>7	
终凝时间 /min	β	<30 >5	
2 h抗弯强度 /MPa	α	>2.4	>2.0
	β	>2.0	>1.8
45℃干燥抗弯强度/MPa	α	>5.0	>4.5
	β	>4.0	>3.5
标准稠度 /%	α	<65	<70
	β	<75	<80

2.3.2 陶瓷添加剂

陶瓷添加剂的种类繁多。按组成可分为有机类、无机类和复合类三种。按用途可分为分散（解凝）剂、塑化剂（包括胶黏剂、增塑剂、润滑剂、坯体增强剂、触变剂等）、悬浮稳定剂、絮凝剂、表面活性剂、防腐剂、丝网印添加剂、助滤剂和石膏模添加剂等九大类。见表4.1-18。

2.3.3 耐火材料

（1）耐火材料的分类

1）按化学矿物组成分类见表4.1-19。

2）按气孔率大小分类见表4.1-20。

3）按产品形式可分为：烧成制品、不定形耐火材料、用不定形耐火材料制成的预制块、耐火纤维及其制品四种。

4）按用途可分为窑体结构用耐火材料、窑车用耐火材料、窑具材料三种。

（2）耐火材料的性能

表 4.1-18 陶瓷添加剂的分类和用途

序号	类别		用途	化学组成	添加量和其他
1	分散剂		提高系统ζ电位，改善泥浆流动性	硅酸钠、碳酸钠、焦磷酸钠、六偏磷酸钠、腐殖酸钠、三聚磷酸钠、亚硫酸纸浆废液	<0.8%
2	塑化剂	增塑剂	提高坯体塑性	有机醇和酯、羧甲基纤维素（CMC）	0.1%～0.6%
		坯体增强剂	提高生坯强度	聚乙烯醇、CMC、淀粉、甘油	0.5%～2%
		润滑剂	提高粉料流动性	水化镁硅酸胶、三硬脂酸盐、煤油、石蜡	0.5%～2%
		釉用胶黏剂	提高釉料附着力	CMC、聚乙烯醇、醋酸乙烯、阿拉伯树胶	
		触变剂	控制釉浆流动性	三价碱性盐	
3	悬浮稳定剂		防止釉浆沉淀	硅酸钠、碳酸钠、CMC、聚丙烯酸铵	0.1%～0.3%
4	絮凝剂		促进浆料絮凝	硫酸铝、明矾、硫酸钠、铵矾、有机聚合电解质	
5	表面活性剂	润湿剂	润湿固体表面	聚乙烯醚、脂肪醇磺酸盐	
		消泡剂	除去浆料气泡	低级醇类、有机极性化合物、矿物油、有机硅树脂类	0.05%～0.1%
		脱模剂	利于脱模	酰胺制剂、特殊乳化剂、特殊油脂阴离子乳化剂	
6	防腐剂		防止降料发酵、腐烂、变质	苯酚、甲苯、硼酸、酰胺混合物、对羧基苯甲酸酯类、单甘油酯	0.03%～0.1%
7	丝网印添加剂	固定剂	使印油与釉层结合牢固，釉粒不脱落	纤维素钠盐、合成聚合物的散剂和溶剂	
		分散介质	使色料和溶剂牢固附着在花纸和坯体上	牛胶、广胶、纤维素衍生物、乳膏油、甘油、樟脑油、松香、环氧树脂、氧化丙烯	注意溶剂对丝网、网架、挂墨板材的腐蚀
		溶剂	溶解印花介质	醇类、烃类、酯类、酮类	
		抗水剂	使丝网印刷产生特殊装饰效果	矿物油衍生物	
		增稠剂	增加印料稠度	氧化丙烯和合成聚合物衍生物	1%～10%
		润滑剂和调节剂	改善印料性能		0.5%～6%
8	助滤剂		提高泥浆脱水性能	聚胺丙烯酸酯	0.1%～0.2%
9	石膏模添加剂	缓凝剂	延缓石膏的凝固	硼砂、糅性减水剂、明胶、腐殖酸钠、三聚磷酸钠、甘油	
		促凝剂	加速石膏的凝固	硫酸钾、硫酸钠、硝酸钾、硝酸钠、氧化钙	
		增强剂	提高石膏强度	橡碗栲胶、腐殖酸钠、蜜胺树脂	0.3%～1%

表 4.1-19　耐火材料按化学矿物组成分类

制品分类名称	制 品 种 类
硅酸铝质制品	黏土砖、高铝砖、莫来石制品、硅线石制品等
莫来石-堇青石制品	含堇青石成分的各种制品
碳化硅质制品	重结晶碳化硅、黏土结合碳化硅、莫来石结合碳化硅、氮化硅结合碳化硅、赛隆（sialon）结合碳化硅、反应烧结碳化硅等制品
钛酸铝等其他低热膨胀系数矿物制品	

表 4.1-20　耐火材料按气孔率大小分类

制品分类名称	气孔率/%
高致密制品	<10
致密制品	10～16
一般重质制品	16～30
轻质制品	30～85
超轻质制品	>85

1）耐火材料的化学组成　化学组成是耐火制品的最基本特性之一，通常可分为主要成分、次要成分、杂质成分和添加剂成分等。主要成分一般为高熔点成分，次要成分是为了获得某种性能而有意添加的成分，杂质成分是指由原料或生产过程中带入的对制品性能有不良影响的成分，添加剂成分是指为了改善材料的某些性能而加入的少量物质。表 4.1-21 为陶瓷窑用耐火材料常用成分的熔点。

表 4.1-21　陶瓷窑用耐火材料常用成分的熔点

成分名称	熔点/℃	成分名称	熔点/℃
SiO_2	1 723	Fe_2O_3	1 566
Al_2O_3	2 050	K_2O	—
MgO	2 800	Na_2O	—
SiC	2 220	CaO	2 570
Si_3N_4	1 900	ZrO_2	2 700
TiO_2	1 857	Cr_2O_3	2 435

2）耐火材料的矿物组成　经高温煅烧所形成的矿物组成对耐火材料的性能有决定性作用。表 4.1-22 列举了几种耐火材料常用矿物的性能。

表 4.1-22　几种耐火材料常用矿物的性能

矿物名称	分子式	熔点/℃	晶系	体积密度	莫氏硬度	线胀系数/K^{-1}
刚玉	α-Al_2O_3	2 050	六方	4.0	9	8×10^{-6}
莫来石	$3Al_2O_3\cdot2SiO_2$	1 870	斜方	3.03	6～7	5.3×10^{-6}
堇青石	$2MgO\cdot3Al_2O_3\cdot5SiO_2$	1 460℃分解	六方	2.57～2.66	7～7.5	$(1.25\sim2.6)\times10^{-6}$
碳化硅	SiC	2 220	六方	3.20	9.2～9.6	5.0×10^{-6}
氮化硅	Si_3N_4	1 900℃分解	六方	3.20	9	2.5×10^{-6}
硅线石	$Al_2O_3\cdot SiO_2$	1 500℃转变成莫来石	斜方	3.10～3.24	6～7.5	—
蓝晶石	$Al_2O_3\cdot SiO_2$	1 100℃转变成莫来石	三斜	3.53～3.69	7.5	—
红柱石	$Al_2O_3\cdot SiO_2$	1 400℃转变成莫来石	斜方	3.13～3.29	7.5	—
钛酸铝	$Al_2O_3\cdot TiO_2$	1 860	斜方	3.70	—	0.8×10^{-6}

3　机械装备

3.1　原料加工设备

3.1.1　称量喂料设备

1）链板式喂料箱技术参数见表 4.1-23。

表 4.1-23　几种国产链板式喂料箱的技术参数

型　　号	WLT20	TCIW12	TCIW20	WL/12	WL/20
料箱容积/m^3	12	12	20	12	20
喂料时间/min·次$^{-1}$	30～50	30～50	30～50	40～60	40～60
主电机型号	$Y100L_4$	$Y100L_4$-$4B_3$	Y112M-4		
电机功率/kW	4.22			7.7	7.7
外形尺寸/mm	7 065×2 010×2 420	7 000×2 365×2 740	7 000×2 850×3 300	7 000×2 350×2 700	7 000×2 730×3 200
整机质量/t	6.25	6	7	5	5

2）带式喂料箱的技术参数见表 4.1-24。

表 4.1-24　TQ1530 型带式喂料箱的技术参数

料仓最大容积 m^3	20
电极功率/kW	3.0
喂料流量/$m^3\cdot min^{-1}$	0.2～0.8
主机外形尺寸/mm	10 000×2 150×2 860
噪声/dB（A）	<80
主机质量/kg	7 120

3）称量设备

① TCS 电子平台秤的技术指标见表 4.1-25。

表 4.1-25　TCS 电子平台秤的技术指标

称量范围	0.1～60 t
准确度等级	符合 OTMLⅢ级秤标准
主要功能	零点调整、自动跟踪、最小显示值选择、去皮重、预置皮重、手动或自动质量累积、次数累计、时间显示、车号输入、打印输出

② HCS-30W喂料机专用电子秤的技术指标见表4.1-26。

表 4.1-26　HCS-30W 喂料机专用电子秤的技术指标

最大称量范围	30 t
显示分度值	10 kg
准确度等级	Ⅲ级
使用环境温度	-10~40℃
使用环境相对湿度	≤95%
主要功能	数字显示读数，可与配料监视器、打印机连接等

③ 电子调速皮带秤的技术参数见表4.1-27。

表 4.1-27　电子调速皮带秤的技术参数

名称	型号	最大给料量 /$t\cdot h^{-1}$	皮带宽度 /mm	最高带速 /$m\cdot s^{-1}$
微电脑调速皮带秤	TDG500	1.5~6.5	500	0.02~0.09
电子调速皮带秤	SK650	1.5~24	650	0.006~0.10
悬臂调速皮带秤	XJ-650	1.5~24	650	0.006~0.10

3.1.2　粉碎设备

陶瓷工业使用的粉碎设备种类较多，按产品颗粒度可分为粗碎、中碎、细碎和超细碎四类，按粉碎方式可分为干磨和湿磨两种，按粉碎工艺可分为间歇式和连续式两种。主要设备有颚式破碎机、对辊式破碎机、反击式破碎机、锤式粉碎机、轮碾机、旋磨机、悬辊式粉碎机、球磨机、振动磨、搅拌磨、气流磨、环隙磨等。这里介绍颚式破碎机和球磨机。

1）颚式破碎机规格和技术性能见表4.1-28。

2）球磨机　球磨机包括瓷瓶球磨机、工业球磨机和连续式球磨机，用于陶瓷原料的细磨和混合。工业球磨机的规格和主要技术参数见表4.1-29。

3.1.3　筛分设备

1）方形振动筛型号和技术参数见表4.1-30。

2）圆形振动筛型号和技术参数见表4.1-31。

3.1.4　泥浆搅拌机

1）螺旋桨式搅拌机型号和技术参数见表4.1-32。

2）框式搅拌机型号和技术参数见表4.1-33。

3.1.5　磁选机

陶瓷工业的磁选机主要用于泥浆的湿式除铁，分间歇式和连续式两种，工作磁场强度一般大于1 T。

表 4.1-28　几种国产颚式破碎机的规格和技术性能

规格	形式	进矿口尺寸（长×宽）/mm	排矿口调整范围/mm	最大进矿粒度/mm	生产能力 /$t\cdot h^{-1}$	偏心轮转数/r/min	偏心距 /mm	功率 /kW	外形尺寸（长×宽×高）/mm	质量 /t
PEF150×250	复杂摆动	150×250	10~40	125	1~4	300	—	5.5	875×745×935	1.1
PEF200×350	复杂摆动	200×350	10~50	160	2~5			7.5	1 080×1 060×1 090	1.6
PEF250×400	复杂摆动	250×400	20~80	210	5~20	300	10	15	1430×1310×1340	2.8
PEF400×600	复杂摆动	400×600	40~160	350	17~115	250	10	30	1 700×1 732×1 655	6.5
PEF600×900	复杂摆动	600×900	75~200	<480	56~192	250	19	80	2 972×3 828×2 525	
PEF900×1 200	简单摆动	900×1 200	150~180	650	140~200	180	30	110	7 391×7 178×2 695	
PEJ1200×1 500	简单摆动	1 200×1 500	130~180		170			180	8 185×8 085×3 585	

表 4.1-29　几种工业球磨机的规格和主要技术参数

筒体规格（直径×长度）/mm	标称加料量/t	筒体转速 /$r\cdot min^{-1}$	电机功率 /kW	外形尺寸 /mm	质量 /t
3 500×5 400	25	12.5	110+7.5	6 830×5 950×4 900	25
3 500×6 000	30	12.5	132+7.5	7 540×5 950×4 900	27
3 200×6 000	20	13.5	132+7.5	7 000×6 000×4 500	29
3 000×5 000	15	13~14	90+5.5	6 700×5 000×4 000	28.2
2 850×4 650	14	13~14	75+5.5	6 535×5 355×4 308	20
2 850×4 000	8	14~15.6	55+5.5	5 548×5 320×3 780	22.6
2 500×3 000	5	16~17	37~45	5 000×4 000×2 800	12

续表 4.1-29

筒体规格（直径×长度）/mm	标称加料量/t	筒体转速/r·min⁻¹	电机功率/kW	外形尺寸/mm	质量/t
2 100×3 000	3.5	17～20	19～30	5 000×4 000×2 600	11
2 100×2 100	2.5	20～22	19～30	4 500×2 600×2 600	8
1 800×2 100	1.5	18～26	11～13	4 500×1 800×2 600	<6
1 400×1 800	1	23～28.9	7.5～10	4 000×1 800×1 800	<4.5
1 200×1 400	0.5	27～33.7	3～7.5	3 000×1 200×1 100	<2.7
950×1 100	0.3	38～48	3～4	2 800×1 500×1 100	<2
900×1 120	0.2	35～38	1.5～2.2	2 000×1 500×1 100	<2
580×620	0.1	41～47	1.5	1 300×800×1 100	<1.2

表 4.1-30 几种方形振动筛的规格型号和技术参数

规格型号	外形尺寸/mm	振频/次·min⁻¹	产量/t·h⁻¹	电机功率/kW	质量/kg
SF1400×700	1 640×1 075×1 150		3～5	1.1	500
SF1800×900	2 140×1 210×1 720		4～8	1.5	600
SZ-50	2 060×780×520	2 850		0.5	160
XT208	1 220×760×11 700	2 850	8～10	1.1	97
NJS430	960×660×500	2 825	3～5	0.75	73
TCIS0.4×2	980×720×720	2 850			90

表 4.1-31 几种圆形振动筛的规格型号和技术参数

规格型号	外形尺寸/mm	振频/次·min⁻¹	产量/t·h⁻¹	电机功率/kW	质量/kg
ϕ1 000	ϕ1 000×1 328	1 400	10～20	1.5	410
ϕ630	ϕ815×1 175	1 400	5～7	1.5	350
TCIS/2	1 600×1 316×1 180	1 400～1 500		1.5	535
TCIS0.5/2	1 213×1 016×1 160	1 400～1 500		1.5	430
TCIS540	880×680×800	1 428		2.2	170

表 4.1-32 几种螺旋桨式搅拌机的型号和技术参数

型号	转速/r·min⁻¹	电机功率/kW	浆池尺寸/mm	质量/kg
ϕ400	180	1.5	ϕ1 600×1 200	165
ϕ630	165	5.5	ϕ2 300×1 700	460
ϕ750	165	7.5	ϕ3 000×2 000	515

表 4.1-33 几种框式搅拌机的型号和技术参数

型号	转速/r·min⁻¹	电机功率/kW	浆池尺寸/mm	质量/kg
ϕ3 600	14	5.5	ϕ4 100×2 800	1 500
ϕ4 500	14.5	15	ϕ5 000×3 000	2 000
ϕ7 000	6.9	22	ϕ7 000×4 000	5 200

3.1.6 泥浆泵

泥浆泵有两种用途，一是输送泥浆，供泥浆的过筛、除铁、搅拌、入磨等；二是提高泥浆压力，供压滤、喷雾干燥、高压注浆成形等。规格和主要技术参数见表 4.1-34。

3.1.7 压滤机

又称榨泥机，用于泥浆脱水。规格和技术参数见表 4.1-35。

表 4.1-34 泥浆泵的规格和主要技术参数

类型	型号	缸数	柱塞（直径×行程）/mm	往复次数/次·min⁻³	流量/m³·h⁻¹	最大压力/MPa	工作压力/MPa	功率/kW	外形尺寸（长×宽×高）/mm	质量/t
隔膜泵	NB92	1	920×150	60	1.8	0.98	0.7	2.2	1 210×760×1 380	0.8
	NB125	2	125×180	62	5	0.98	0.7	5.5	1 826×1 706×2 222	2.1
	NB125A	2	125×184	62	9.75	0.98	0.7	5.5	1 558×1 287×2 005	1.8
	TY70140	1	140×120	65	12		0.8	5.5	1 730×1 050×1 700	1.18
	YB85	2	85×250	4～12 15～21	0.1～0.9 1.5～2.8	2.5 2.5	2.0 2.0	1.5 4	1 215×850×1 500	0.42
	YB110-3.8	2	110×250	15～21	3.8	2.5	2.0	5.5	1 580×100×1 600	0.85
	YB110-5.5	2	110×250	22	5.5	2.5	2.0	5.5	1 580×100×1 600	0.85
	YB120-6.1	2	120×250	24	6.1	2.5	2.0	11	1 580×100×1 600	0.9
	YB120-7.1	2	120×250	24	7.1	2.5	2.0	11	1 580×100×1 600	0.9
	YB120	2	140×250	24～27	10～13 10	2.5 2.0	2.0 1.5	15 11	1 600×1 120×1 900	0.95

续表 4.1-34

类型	型号	缸数	柱塞（直径×行程）/mm	往复次数/次·min⁻³	流量/m³·h⁻¹	最大压力/MPa	工作压力/MPa	功率/kW	外形尺寸（长×宽×高）/mm	质量/t
隔膜泵	YB200	2	200×250	18~27 23~27	15~24 19~24	2.5 1.5	2.0 1.0	18.5~22 15	1 670×12 800×2 100	1.25 1.18
	YB250	2	250×250	18~24	25~35	2.5 1.5	2.0 1.0	22 15	1 960×1 480×2 250	1.5
	YB300	2	300×250	17~21	35~45	2.5 2.0	2.0 1.5	30 22	21 300×1 730×2 100	2.8
	NB140-1	2	140×150	10.1	1.2~1.4	2.45	0.5~2	3	2 146×1 292×1 725	1.6
	NB140-2	2	140×150	16.7	2~4	2.45	0.5~2	5.5	2 146×1 292×1 725	1.63
	NB140-3	2	140×150	23.4	2.8~5.6	2.45	0.5~2	7.5	2 146×1 292×1 725	1.66
	NB140-4	2	140×150	30.2	3.6~7.2	2.45	0.5~2	11	2 146×1 292×1 725	1.68
	NB140-5	2	140×150	38.3	4.5~9	2.45	0.5~2	15	2 146×1 292×1 725	1.73
	NB140-6	2	140×150	55	2~9	2.45	0.5~2	2×5.5	2 146×1 292×1 725	1.8
	NB140-7	2	140×150	18	2~9	2.45	0.5~2	5.5	2 146×1 292×1 725	1.8
	NB200	2	200×200	18	92~12	2.5	0.5~2	22	2 535×1 075×2 010	1.95
	NB200-15	2	200×200	10	24	2.5	1.8	18.5	993×1 200×1 600	1.2
	NB200-24	2	200×200	24	27	1.5	1.5	18.5	993×1 200×1 600	1.2

表 4.1-35 几种压滤机的规格和主要技术参数

型号	生产能力/t·次⁻¹	滤片	滤片数量/片	滤板尺寸（直径×厚）/mm	滤室尺寸（直径×厚）/mm	压滤方式	电机功率/kW	进浆压力/MPa	外形尺寸（长×宽×高）/mm	设备质量/t
YL735A	0.8	铸铁	40	805×40	735×20	手动	Y90L-4，$N=1.5$	0.98	4 000×1 600×1 195	4.8
ϕ800C	1.3		60	805×50	735×20	油压		1.2	5 780×1 260×1 010	6.86
ϕ800D	1.1		50				Y100L-4，$N=2.2$			6.5
ϕ800B		铬片						1.6	4 456×1 100×1 200	
ϕ8000DN	1.3	尼龙	52							4.37
TY6091	3~3.3	橡胶+钢骨架	80	1 060×1 060×60	860×860×25	机械	Y160L-4，$N=15$	2.0	8 240×1 500×2 860	24.90

3.1.8 炼泥机

用于高质量泥坯的精炼，真空炼泥机的型号和主要技术参数见表 4.1-36。

3.1.9 喷雾干燥器

用于半干压成形粉料的制备。由干燥塔、供浆雾化系统、热风系统、排风除尘系统、卸料运输系统、电控箱等几部分组成，分压力式、离心式和气流式三种。国产压力式系列喷雾干燥器的规格和主要技术参数见表 4.1-37。

表 4.1-36 几种真空炼泥机的型号和主要技术参数

参数 \ 型号	ZL165	ZL150	ZL250	ZL350	ZL500	ZL630	ZL800
加料螺旋直径/mm	65	200	330	430	524	500	610
挤出螺旋直径/mm	65	150	250	350	500	630	800
生产能力/kg·h⁻¹	40~50	4 000~6 000	3 000~4 000	4 000~65 000	6 000~9 000	8 000~12 000	9 000~12 000
泥料含水率/%	>17						
真空度/%	95 以上						
主电机功率/kW	2.2	7.5	30	45	45	75	115

续表 4.1-36

参数 \ 型号		ZL165	ZL150	ZL250	ZL350	ZL500	ZL630	ZL800
加料电机功率/kW		—	—	—	—	22	37	55
配用真空泵功率/kW		0.4	2.2	5.5	10	22	17	22
外形尺寸/mm	长	895	2 480	3 800	4 000	6 950	6 869	5 725
	宽	600	780	1 760	1 900	2 400	2 450	2 600
	高	1 980	1 420	1 425	1 500	1 650	2 215	2 800
炼泥机总重/kg		710	1 455	3 500	6 150	12 572	19 400	38 680

表 4.1-37　压力式系列喷雾干燥器的规格和主要技术参数

项目 \ 型号	300 型	500 型	1000 型	1500 型	2000 型	2500 型	3200 型	4000 型	6000 型
水蒸发量/kg·h⁻¹	300	500	1 000	1 500	2 000	2 500	3 200	4 000	6 000
干粉产量/kg·h⁻¹	530	880	1 760	2 640	3 530	4 410	5 640	7 060	10 560
干燥塔外径/mm	3 800	4 440	5 740	6 240	6 740	7 240	7 740	8 140	8 740
干燥塔内径/mm	3 560	4 200	5 500	6 000	6 500	7 000	7 500	7 900	8 500
高度/mm	6 980	6 980	6 980	6 980	6 980	6 980	6 980	7 000	7 000
工作喷嘴/支	4	4	9	16			22	24	38
泵流量/m²·h⁻¹	0.68～0.8	1.2～1.4	2.4		2.8～5.6	3.7～4.2	4.5～9	9～12	13～21
泥浆含水率/%	32～40								
干粉含水率/%	5～8								
进塔风温度/℃	400～600								
出塔风温度/℃	85～95								
泥浆喷雾压力/MPa	1.5～2.0								
燃料种类	煤气、天然气、液化气、重油、渣油、柴油、烟煤、无烟煤、水煤浆								
热风温度控制	手控或自控								
泥浆喷雾压力/MPa	1.5～2.0								
热功率/kJ·h⁻¹	11.3×10^5	2×10^6	3.6×10^6	5.4×10^6	7.12×10^6	9.3×10^6	1.2×10^7	1.46×10^7	2.1×10^7
装机容量/kW	14.61	29.75	40.3	52.8	79.3	86.7	132.3	153.75	162
最大安装高度净空/m	14	15	16.8	17.8	18	18.5	19	21.2	22
塔质量/t	8.3	9.7	13	17	16	18	19.4	24	43
成套设备质量/t	14	15	33	39	41	46	55	67	

注：产量指泥浆含水率在 40%～50%，当水分降低时，产量将提高。

3.2　成形设备

3.2.1　注浆成形设备

利用模具的吸水或过滤能力，将注入模型内泥浆的水分吸收或排出，在模腔内壁形成一定厚度的湿泥坯，排出多余的泥浆而得到所需形状的制品。主要由泥浆处理与储存、泥浆运输、注浆单机式机组、坯体和模具运输、压缩空气供给、真空系统、清洗设施等组成。卫生陶瓷和形状复杂的化工陶瓷主要用注浆法成形。坐便器组合浇注线的技术参数见表 4.1-38。

3.2.2　塑性成形设备

电工陶瓷和部分化工陶瓷多用塑性法成形。表 4.1-39 所示为一种电瓷绝缘子内外仿型湿修机的技术参数。

3.2.3　干压成形设备

统称压砖机，把粉状原料压制成所需形状的设备。目前最为常用的是全自动液压压力机。典型国产压砖机的主要技术性能参数见表 4.1-40。

表 4.1-38　国产坐便器典型组合浇注线的技术参数

注浆台数目	4
每个注浆台模型数	30
一次注浆产量/件	120
每日浇注次数	1～2
压缩空气压力/MPa	0.5～0.7
热风装置耗热量/MJ·h⁻¹	372 600
蒸汽进口压力（表压）/MPa	0.4
电源及功率	3P/50 Hz/380 V 6 kW
外形尺寸/mm	45 800×6 436×3 597
质量/t	12.4

表 4.1-39 一种电瓷绝缘子内外仿型湿修机的技术参数

修坯水分/%	16.8~17.8
修坯尺寸偏差	径向不大于±0.1%，其余部分不大于±0.25%
修坯尺寸范围/mm	最大外径 1 100、最小外径 700、最大孔径 700、最小孔径 180、最大长度 3 500
最大泥坯质量/t	6
切削量	外仿粗修每次进刀 20~30 mm、走刀速度 1 450 mm/min、精修进刀量 0~3.5 mm/min、内仿打孔速度 3 000 mm/min
转盘直径/mm	950
转盘转速/r·min^{-1}	0~70
主电机功率/kW	7.5
内仿电机功率/kW	0.75
外仿液压电机功率/kW	3
主机外形尺寸/m	2.9×2.2×10.9
主机质量/t	10.5

表 4.1-40 典型国产全自动液压压砖机的主要技术性能参数

参数	YP600	YP1000	YP1680	YP2080	YP3280	YP4280	YP5000	KD1300	KD2100	KD3200	KD4800	KD7800
公称压力/kN	6000	10000	16000	20800	32800	42800	50000	13000	21000	32000	48000	78000
顶出力/kN	70	180	180	180	243	243	265	220	220	220	240	320
动梁行程/mm	150	140	140	145	160	170	195	150	160	180	230	250
立柱间距/mm	1070	1400	1450	1600	1750	1750	1820	1600	1600	1750	1750	2200
压制频率/次·min^{-1}	25	25	22	21	19	19	16	≤22	≤18	≤18	≤14	10
填料深度/mm	55	60	60	60	60	60	70	50	50	50	50	80
主缸压力/MPa	30	28.5	33.4	33.4	34.5	34.9	35	34	33	33	34	35
系统压力/MPa	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	17	17
油量/L	520	700	700	1200	1600	1500	1200	800	900	1000	1400	1600
主泵功率/kW	45	55	75	75	90	90	110	55	75	90	110	160
机重/t	19	28.8	45.5	64.5	94.5	113.6	120	39	58	91	102	160

3.3 干燥设备

通称干燥器。用于陶瓷坯体的干燥。一般由干燥室、热源装置、通风系统、坯体的运载机构、动力传动部分、控制装置等组成。分间歇式和连续式两种。间歇式包括各种室式干燥器；连续式有隧道式、链板式、推板式等。表 4.1-41 是一种隧道式干燥器的主要技术参数。

表 4.1-41 隧道式干燥器的主要技术参数

干燥制品品种	卫生瓷	卫生瓷	卫生瓷	面砖生坯
干燥室总长/m	23	21.14	20.14	80.5
干燥室内宽/m	2.56	2.56	2.56/1.32	1.42
干燥室内高/m	2.05	2.07	2.07	1.84
干燥车尺寸/m	1.4×0.8×1.53	1.4×0.8×1.53	1.4×0.8×1.53	2×1.36×0.76
干燥室容车数/辆	每通道16×4	14×2	14×3	40
干燥时间/h	24	30	24	12
年产量	19.7万件	6万件	12万件	80万米^2
热气进口温度/℃	50、70、85	50、60、90	50、60、90	180~200
热气出口温度/℃	35、45、60	35、45、60	25、45、60	50~60
热气出口湿度/%	90、45、25	80、50、20	80、50、25	
4通道	2通道	3通道		

3.4 施釉与装饰设备

用于陶瓷产品的施釉或装饰。现代化的陶瓷砖全自动施釉线是一条 30~150 m 长、挠性传动机构为坯体载体的自动连续作业线。在运输线和上下左右空间，依据生产工艺的要求布置完成各工序的单机是组合式的。基础物件包括机架、运输带、施釉机、印花机、补偿器、转向器、擦边机等。表 4.1-42 是一种国产陶瓷砖施釉线成套设备技术参数。

表 4.1-42 一种国产陶瓷砖施釉线成套设备技术参数

单机名称	基本技术参数	单机功能
输送线	70～120 片/min	输送坯体
清灰器	功率 0.25 kW，转速 2 800 r/min	清扫灰尘、杂物
喂坯机	功率 0.37 kW	将坯体分片送入输送线
检验机	空气流量 30 L/min（标准状态）	检验坯体强度、清理裂坯
磨边机	功率 0.25 kW	使坯体边缘整齐、尺寸准确
转向机	功率 0.50 kW	坯体转向
喷水机	流量 60 L/min	坯体喷水
浇釉机		坯体浇釉
甩釉机	功率 0.85/1.1 kW	坯体甩釉
补偿器	功率 0.35 kW，最多储存 35 片	坯体储存
印花机	功率 0.55 kW，50～65 片/min	坯体印花
射流泵	功率 1.5 kW，流量 100 L/min	供浆、回流、使釉浆不沉淀
固定剂喷洒机	流量 100 L/min（标准状态）	雾化好、覆盖全
摆动喷釉机	流量 150 L/min（标准状态），功率 0.5 kW	雾化好、覆盖全
振动过滤器	功率 0.37 kW	过滤釉浆
方形擦边机	功率 0.18 kW	去边釉
釉浆泵	功率 1.0/0.5 kW，流量 70/30 L/min	输送釉浆

3.5 烧成设备

用于陶瓷产品的烧制。通称窑炉。包括隧道窑、辊道窑、梭式窑、罩式窑、升降窑等。现代窑炉所用的燃料、窑体结构、筑窑材料、燃烧系统、测温系统以及附属设备上都有鲜明的特点。窑炉是现代化陶瓷工业最关键的设备。

3.5.1 隧道窑

典型隧道窑的主要技术数据见表 4.1-43。

表 4.1-43 典型隧道窑的主要技术数据

项目	美国 Swindell Dressler 公司	澳大利亚 General 公司	美国 Bickley 公司	国产
窑长/m	64	60	75	40～110
窑内宽/m	2.89	3.7～3.9	3.42	0.85～2.6
窑内有效宽/m	2.77	3.0	3.05	
窑内高/m	1.31		2.11	
窑内有效高/m	0.76	0.75	1.90	0.75
窑车尺寸（长×宽）/m	1.27×2.88	1.22×3.7	1.56×3.05	

续表 4.1-43

项目	美国 Swindell Dressler 公司	澳大利亚 General 公司	美国 Bickley 公司	国产
窑内容车数	51	49	48	
窑具与产品质量比	0.7～0.8	1.0～1.1	0.5×0.8	0.8～1.6
燃料	焦炉煤气	发生炉冷煤气	重油	
烧成温度/℃	1 250	1 200	1 245	1 150～1 280
总烧成时间/h	14	12.9	48	
单位耗热/MJ·kg^{-1}	4.19	6.0	8.2	5.8～10.5
烧制产品	卫生瓷	卫生瓷	卫生瓷	卫生瓷

3.5.2 辊道窑

典型辊道窑的主要技术数据见表 4.1-44。

表 4.1-44 典型辊道窑的主要技术数据

项 目	意大利 SACMI 公司	德国 Riedhammer 公司	国产
窑长/m	50～120	62.0	22～180
窑内宽/m		1.80	1.35～3.10
窑内有效宽/m	1.91	1.45	1.15～2.80
燃料	柴油、燃气	燃气	柴油、然气
烧成温度/℃	1 250	1 260	800～1 260
总烧成时间/h	30～120 min	8 h	25～80 min
单位耗热/MJ·kg^{-1}	1.86～2.07	4.19	1.47～2.72
烧制产品	陶瓷砖	卫生瓷	陶瓷砖

3.5.3 梭式窑

典型梭式窑的主要技术数据见表 4.1-45。

表 4.1-45 典型梭式窑的主要技术数据

项目	美国 SD 公司	意大利 Siti 公司	美国 Bickley 公司	国产
窑容积/m³	56.9	184		
装载容积/m³	31	99	64	1～150
窑长×内宽×内高/m	4.95×5.75×2.00	13.1×5.2×2.7		
窑车长×宽/m	16.5×5.49	1.45×5.0		
窑内容车数	3	9	2	
窑具与产量的质量比		约 1.2～1.3	0.45～0.50	0.8～1.6
窑门形式	垂直升降式	两侧旋开式	倾斜升降式	单侧、两侧旋开式
排烟口位置	顶部排烟	烧嘴处排烟	窑车中心向下排烟	顶排、侧排、下排
燃料	液化石油气	燃气	发生炉冷煤气	柴油、燃气
烧嘴个数	6（脉动式）	18	15	

续表 4.1-45

项目	美国 SD 公司	意大利 Siti 公司	美国 Bickley 公司	国产
热回收设备形式	无	自身预热烧嘴	管式	一般无
烧成温度/℃	1 260	1 160～1 180（重烧）	1 270（还原气氛）	1 100～1 750
烧成时间/h	16～24	12～18	92	6～72
单位耗热 /MJ·kg^{-1}	约 10.5	7.5（重烧）	43.5	8.4～15.9

3.6 成品冷加工设备

3.6.1 瓷质砖抛光线设备

通常由刮平定厚机、粗磨机、精磨抛光机、磨边倒角机、转向机、烘干机、防污打蜡线等组成。瓷质砖抛光机的主要技术参数见表 4.1-46。

3.6.2 卫生瓷修磨机

通常由立柱、底座、摇臂架、磨头、旋转工作台、控制箱等组成。表 4.1-47 是台式洗面器修磨机的主要技术参数。

3.7 其他设备

1）炒石膏机技术参数见表 4.1-48。

表 4.1-46 瓷质砖系列粗（精）抛光机的主要技术参数

型号	磨头数	工作宽度 /mm	工作厚度 /mm	输送带速度 /m·min^{-1}	磨头电机功率/kW	主传动电机功率/kW	摆动电机功率/kW	外形尺寸 /m	质量 /t
JP650/14	14	400～650	8～20	3～8	11	4	2.2×2	11.57×2.67×2.3	22.5
JP650/16	16	400～650	8～20	3～9	11	4	2.2×2	12.73×2.67×2.3	24.5
JP800/14	14	500～800	8～20	2～6	11	4	2.2×2	11.57×2.87×2.3	23.5
JP800/16	16	500～800	8～20	3～9	11	4	2.2×2	12.73×2.87×2.3	25.5
JP1000/14	14	600～1 000	8～20	1.5～5	11	4	2.2×2	11.57×3.07×2.3	24.5
JP1000/16	16	600～1 000	8～20	3～9	11	4	2.2×2	12.73×3.07×2.3	26.5
JP1200/14	14	800～1 200	8～20	1～4	11	4	2.2×2	11.57×3.27×2.3	25.5
JP1200/16	16	800～1 200	8～20	2～8	11	4	2.2×2	12.73×3.27×2.3	27.5

表 4.1-47 台式洗面器修磨机的主要技术参数

名　称	技术参数
磨头电机转速/r·min^{-1}	2 900
磨头有效磨削行程/mm	50
工作台转速/r·min^{-1}	1.5～3
最大工作高度/mm	600
旋转工作台承重/kg	50
砂轮规格/mm	ϕ150×80
电机功率	3.9 kW/380 V
主机尺寸/mm	1 200×850×1 500
吸尘器尺寸/mm	930×720×1 600
设备质量/kg	350

表 4.1-48 炒石膏机的技术参数

型号	名称	主要技术参数	功率 /kW	质量 /t	备注
QC625	炒石膏机	一次炒制量 200 kg，时间 1.25～1.5 h，温度 170～190℃，搅拌机转速 20 r/min，加热方式为烧煤或煤气	1.7	1.0	铸铁锅底，多片拼装结构
QC658	炒石膏机	一次炒制量 180 kg，时间 0.8～1.2 h，温度 170～180℃，搅拌机转速 22 r/min，加热方式为烧轻柴油	1.5	1.15	铸铁锅底，多片拼装结构

2）石膏真空搅拌机的技术性能见表 4.1-49。

表 4.1-49 石膏真空搅拌机的技术性能

型号	TCSG-150	TCDJ16	SJ-15
生产能力 /m^3·次$^{-1}$	0.01	0.016	0.03
搅拌时间 /s	60～120	0～240	60～120
搅拌叶直径 /mm	150	200	150
搅拌器转速 /r·min^{-1}	609	326	300
电机功率 /kW	0.37	0.8	0.37
搅拌池直径 /mm	自备容器	340	320
有效容积 /dm^{-3}	10	26.5	15
真空泵型号	2X-4	2X-4	2X-4
外形尺寸/mm	780×600×2 085	670×660×1 755	770×540×1 920
设备质量 /kg	400	320	200

编写：同继锋（中国建筑材料集团公司）

第 2 章　建筑卫生陶瓷

1　建筑陶瓷

建筑陶瓷分为陶瓷墙地砖、饰面瓦、建筑琉璃制品和陶管四大类。

陶瓷墙地砖是指由黏土和其他无机原料生产的用作覆盖墙面和地面的薄板。通常经成形、干燥、施釉、烧成等工序而制得。是建筑陶瓷最大的门类。

饰面瓦（西式瓦）是指以黏土为主要原料，经混炼、成形、施釉或不施釉烧成而制得的陶瓷瓦。用以装饰建筑物的屋面或作为建筑物的构件。

建筑琉璃制品是指用于建筑构件及艺术装饰的有强光泽色釉的陶火石器。

陶管是指用来排输污水、废水、雨水、灌溉用水或排输酸性、碱性废水及其他腐蚀性介质所用的承插式陶瓷管及配件。陶管已逐渐被水泥管、塑料管或塑钢、玻璃钢等复合材料管所替代，作为一个产业目前已不存在。

1.1　陶瓷墙地砖

1.1.1　陶瓷墙地砖的分类

（1）按材质（吸水率）分

1）瓷质砖　吸水率≤0.5%的陶瓷砖。分有釉砖和无釉砖两种。坯体多由黏土、石英、长石类天然矿物组成。为了降低烧成温度和吸水率，坯体中含有4%～7%的 K_2O+Na_2O 碱金属熔剂和2%～5%的 CaO＋MgO 碱土金属助熔剂。坯体晶相以莫来石为主，含量10%～30%，液相含量较高，一般为30%～50%，其余为游离石英和气孔（闭口）。特点是吸水率低，强度高，耐磨性好，花色品种多。通过大颗粒造粒、渗花、二次布料技术装饰后，经抛光可以制作出各种仿天然石材的花色品种。适宜于室内外及寒冷地区的墙面、地面铺贴。

2）炻质类砖　吸水率 $0.5\%<E\leq10\%$ 的陶瓷砖。根据吸水率大小可细分为炻瓷砖（吸水率 $0.5<E\leq3\%$）、细炻砖（$3\%<E\leq6\%$）、炻质砖（$6\%<E\leq10\%$）。通常多为有釉砖。所用原料和相组成与瓷质砖类似，但熔剂量比瓷质砖低，故液相量较少，气孔率较高。特点是吸水率越小，性能越接近瓷质砖，强度高，抗污染性好。炻瓷砖适宜于室内外及寒冷地区墙地面使用。细炻砖适宜于不太寒冷地区的室内外墙地面使用。炻质砖适宜使用在不太潮湿的室内环境中使用。

3）陶质砖　吸水率大于10%的陶瓷砖。坯体中熔剂含量为 $K_2O+Na_2O<3\%$，液相量少，气孔率高，强度较低。坯体组分以高硅为主，晶相为莫来石、方石英、游离石英等。随着低温快烧原料硅灰石、透辉石等的广泛应用，晶相还有钙长石、透辉石、顽透辉石等。陶质砖为多孔性坯体，一般表面施一层装饰性的釉。适宜用作室内墙面铺贴，不宜作地面铺贴材料，也不宜在室外或潮湿环境（游泳池、水池）中使用。

（2）按成形方法分

1）压制（干压）法　将含水量4%～7%的粉料填充在刚性模具内，通过施加压力排除粉料周围的空气，获得具有一定强度和所需形状的坯体。

2）可塑法　将含水量16%～22%的可塑泥团挤压成所需形状，在外力撤除后仍能稳定保持原有形状。

3）注浆法　将含水量超过28%的泥浆注入可以排水的模具中，当一定量的水分排除后，可制成所需形状的坯体。

1.1.2　制备工艺

（1）原料及配方

陶瓷墙地砖分有釉砖和无釉砖两种。有釉砖的坯体可选用铁、钛含量较高的低质原料。无釉砖对白度要求较高，原料一般需要精选。釉面内墙砖为多孔坯体，可采用适宜低温快烧的硅灰石、透辉石等作主要原料。釉分为光泽釉、亚光釉、无光釉及其他各类装饰釉。

常用的坯体配方见表4.2-1，坯体化学成分见表4.2-2。

表 4.2-1　常用坯体配方表（质量分数）　%

项目	瓷质砖	紫砂红土砖（炻质类）	釉面内墙砖						
			硅灰石质	石灰石质	长石质	混合质	紫砂红土质	叶蜡石质	滑石质
软质黏土	20～30		20～30	20～30	20～30	10～20	20～30	20～30	20～30
硬质黏土	20～30	10～20	20～30	20～30	20～30	20～30	10～20	10～20	10～20
长石	20～35	10～20			5～12	1～2	0～10		
石英	10～15	5～10	0～10	35～45	40～50	35～45	0～10		10～15
滑石	0～5		0～5					0～5	35～45
石灰石				5～20		2～7			5～10
白云石						2～6			
紫砂红土		50～60					40～50		
硅灰石 透辉石			30～45				10～20		
叶蜡石烧成 温度/℃	1 180～ 1 220	1 120～ 1 160	1 060～1 100	1 060～ 1 160	1 130～ 1 160	1 180～ 1 230	1 040～ 1 080	60～65 1 060～1 080	1 120～ 1 150
总收缩	7～9	5～7	<0.3	1	1	1	<0.5		
吸水率	≤0.5	2～7	15～20	<20	<20	<20	16～19	<20	<20

表4.2-2 常用坯体化学成分表（质量分数） %

项目	瓷质砖	炻质类	釉面砖			
			硅灰石质	石灰石质	混合质	长石质
SiO_2	64～70	66～70	52～56	48～52	50～60	68～72
Al_2O_3	16～24	16～20	13～18	12～18	14～18	16～18
Fe_2O_3	<0.5	4～7	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
CaO+MgO	<2	<2	15～28	14～17	10～16	1～2
K_2O+Na_2O	4～6	4～6	1～1.5	0.2～1	1.5～2.5	1.5～2.5
灼减量	<8	<8	<10	14～18	14～18	8～12

实际配方举例（质量分数,%）如下。

1）瓷质砖 木节土25、瓷砂26、石英10、长石24、滑石5、黑泥10、烧成温度1 200～1 220℃。

2）炻质类砖 页岩红土（砂质）30、页岩红土（泥质）30、钾长石25、石英岩15，烧成温度1 130～1 150℃。

3）釉面内墙砖

① 黏土质釉面内墙砖 焦宝石40、石英30、黏土15、石灰石7、滑石5、长石3，烧成温度1 120～1 140℃。

② 红坯釉面内墙砖 页岩红土50、硅灰石20、石灰石10、石英15、滑石5，烧成温度1 100～1 120℃。

③ 硅灰石质釉面内墙砖 硅灰石35、石英10、叶蜡石15、黏土30、紫砂10，烧成温度1 080～1 100℃。

釉料配方：内墙砖分一次烧成和二次烧成，所需釉料的配方不同。一次烧成多用硼锆、硼锌熔块，比例为30%～70%，其余为其他天然矿物原料。二次烧成多用硼锆熔块，比例为70%～95%，其余为起悬浮作用的黏土或其他矿物原料。

（2）粉料制备及成形

1）压制法成形 压制法成形所用粉料的制备方法有湿法工艺和干法工艺两种。

① 湿法制粉工艺 工艺流程：坯料→配料→球磨（加水、电解质）→喷雾干燥制粉。

喷雾干燥粉料是含水率为4%～6%的球形颗粒聚集体。

② 干法制粉工艺 工艺流程：干燥的软质黏土、要求细度的硬质料}→配料→粉碎→增湿造粒(水分8%～10%)→流态化干燥(水分4%～7%)。

要求：软质黏土含水率低于15%。增湿造粒的粉料水分含量高于最终成形粉料水分含量是为了提高造粒效果，并使最终粉料的水分含量保持均匀。

③ 湿法制粉工艺与干法制粉工艺的比较，见表4.2-3。

表4.2-3 湿法制粉工艺与干法制粉工艺的比较

制粉工艺	优点	缺点	备注
湿法	配方准确，粉料性能好，产量高，粉尘少	工艺复杂，设备投资大，占地面积大，能耗高	用于中高档产品
干法	工艺简单，设备投资少，占地面积小，能耗低	配料不易准确，粉料性能差	用于中小企业中低档产品

压制法成形多采用液压自动压砖机按预定的压制曲线进行自动化、连续化压制，要求粉粒的形状呈球状，有良好的流动性，以便迅速填充模腔，实现密堆积。

④ 自动压砖机对粉料性能的要求

含水率：4%～6%。

流动性：休止角<30°，高度31～33 mm。

压缩比：2～2.5。

密度：0.9～1.05 kg/L。

颗粒尺寸：最大颗粒尺寸不得超过坯体厚度的1/7。

不同砖类产品对压制压力的要求：瓷质砖32～35 MPa，炻质砖20～30 MPa，陶质砖18 MPa。

为了坯体受力均匀，保证大规格制品尺寸的一致性，应采取压机双向加压或使用等静压模具。

2）塑压法成形

① 泥料制备 分干法工艺和湿法工艺两种。

干法制泥的工艺流程：软质料、硬质料}→配料→干混→加水炼泥→陈腐→真空炼泥→挤出成形或辊压成形→切割。

湿法制泥的工艺流程：硬质料、软质料}→配料→加水球磨→压滤脱水→陈腐→真空炼泥→挤出成形或辊压成形→切割。

干法制泥工艺的特点是工艺简单、投资少、能耗低（不需脱水），但若软质黏土中含有碳酸盐颗粒时，干混不能将其颗粒粉碎，在烧成过程中这些碳酸盐颗粒会分解而产生气体，在坯体表面形成小洞，使釉施砖面上产生针孔。故使用含碳酸盐高的黏土原料时，应采用湿法工艺。

② 成形方法 分挤出法、辊压法和流延法三种。

a）挤出法 将可塑性泥料经过机嘴挤出后达到要求形状的一种成形方法。坯体的外形取决于挤坯机机头的内部形状，长度根据需要进行切割。影响挤出成形效果的主要参数是泥料水分含量、机嘴锥度（α）、机嘴出口直径（d）与机筒直径（D）的比值（d/D）、机嘴定形带的长度（L）和挤出速度等。通常泥料水分含量为16%～18%左右；$d<10$ mm时 $\alpha=12°\sim13°$，$d>10$ mm时 $\alpha=17°\sim20°$，挤出较粗坯体或塑性较强时 α 可增至 $20°\sim30°$；$d/D=1/1.6\sim1/2$；$L=2\sim2.5d$；挤出压力固定后挤出速度主要取决于主轴转速和加料快慢，出料太快时，坯体易变形。挤出法的特点是设备投资少，模具费用低，但产品尺寸不易准确，多用于质地厚重的劈裂砖、广场砖等产品的成形。

b）辊压法 将可塑泥段经双辊辊压成所需形状的一种成形方法。双辊间距是制品的烧前厚度。特点是制品的规格、厚度可调节，但成形压力低，主要用于薄型板状制品的成形。

c）流延法 利用流延原理成形超薄型薄板的一种方法。通过调节出口高度、控制制品厚度，制品长度通过切割控制。特点是工艺简单、设备投资少、原料用量少、能耗低等，但一些有机溶剂挥发会产生有害物质，污染环境。流延法生产陶瓷墙地砖的工艺目前处于试验阶段。

3）注浆法成形 将含水量28%～32%的泥浆倒入石膏模具内脱水而制成所需形状的一种成形方法。特点是产量低、坯体收缩大，主要用于不规则配套砖或少量异形砖的成形。

（3）干燥

陶瓷墙地砖等薄板制品常用多层卧式辊道干燥器进行干燥。劈离砖等挤出成形制品因其厚度大、坯体含水量高而多用隧道式干燥器或室式干燥器进行干燥。

1）多层卧式辊道干燥器 是将单层卧式辊道干燥器分成数段叠加起来的一种干燥器。一般有三层、五层等多层辊台。特点是占地面积小、干燥效率高。

2）隧道式干燥器 与隧道窑的结构基本相同。载有需干燥坯体的窑车通过干燥窑内而使坯体干燥。干燥机理与卧式干燥器相同。

3）室式干燥器 一种间歇式干燥器。把码有砖坯的干燥车推入干燥室，通入温度、湿度可控的干燥介质（热风），

按预定干燥制度进行干燥后推出干燥室。

陶质砖（釉面内墙砖）的质地较松、吸水率较大、坯体较薄、易干燥，一般在烧成辊道窑前段干燥段进行干燥，而生产线上不专设干燥设备。

(4) 装饰及施釉

1) 无釉瓷质砖的装饰　无釉瓷质砖的装饰多数是在压砖机模具内的成形过程中完成的，也有在施釉线上完成。

① 多管布料装饰技术　把坯用粉料和不同色料由多个管道流入压机的进料漏斗和混料器进行混合后送入给料车，由移动喂料和浮动格栅一起完成整体装饰的一种装饰技术。可用大颗粒、斑点、微粉等产生仿石纹理或深浅带层次的立体装饰效果。

② 二次布料装饰技术　把基体粉料和面层装饰色料分别送入模具内的一种布料技术。基体粉料为普通粉料，面层装饰色料是着色喷雾料、磨细喷雾色料、粒状干釉料、大颗粒和片状色粒料等。特点是减少价格较高着色颜料的用量，并可延伸出许多新的装饰效果。

③ 大颗粒造粒装饰技术　用带有1～7 mm色泥颗粒的坯粉压制砖坯而得到丰富多彩装饰效果的一种装饰技术。制备这种大颗粒的造粒工艺有干法和湿法两种。干法造粒工艺的特点是工艺简单、成本较低，但颗粒带棱角，易造成制品开裂。湿法造粒工艺的特点是颗粒呈球形、色彩丰富、装饰效果好，但工艺复杂。

④ 渗花装饰技术　把可溶性无机颜料印渗在砖坯上，经烧成后制得所需图案的一种装饰技术。颜料渗入深度一般为2 mm左右。分一次烧成和二次烧成两种工艺。一次烧成渗花工艺是将无机颜料印渗在生坯上后烧成，特点是工艺简单、节省能源，但渗花破损大、色差大。二次烧成渗花工艺是将无机颜料印渗在素坯上后烧成，特点是工艺复杂，但装饰效果好。渗花装饰技术主要用于抛光瓷质砖的装饰。由于渗花釉是可溶性的无机颜料，且经高温烧成，故装饰色彩不很丰富和鲜亮。

2) 施釉和施釉砖的装饰　现代陶瓷墙地砖的施釉是在多功能施釉线上完成的。施釉线装有供砖装置、强度检验仪、整边机、90°转向机、清刷器、干燥室、擦边机、整修机、干刷器、施釉机、丝网或滚筒印刷机、釉浆收集器、补偿器、收尘器等。每平方米釉面墙地砖的施釉量约为1 kg。经过装饰的釉面墙地砖不仅具有使用功能，而且具有装饰或特殊功能。施釉装置和印刷装置的种类较多，简述如下。

① 淋釉机　釉浆从扁平的缝隙中流到坯体表面。釉浆相对密度为1.40～1.45。

② 钟罩式施釉机　釉浆从钟罩状流釉器的边缘流到坯体表面。可使用高密度釉料。易于管理，比淋釉机使用广泛。

③ 旋转圆盘施釉机　由厚度为2 mm、直径为120～180 mm的多个圆盘组合而成进行离心施釉。高密度和低密度釉料都可使用，施釉量的范围可从几克到上百克，也可使用不同釉料，进行多次施釉。使砖坯边缘不带任何釉料，无需进行擦边清理。

④ 管滴式施釉机　由直径3～4 cm、一端封闭、一端开口的多个钻孔管子组成。釉浆通过旋转管子从孔中滴到砖坯表面。

⑤ 杯滴式施釉机　由多组成双数、沿相反方向旋转的杯状滴釉器组成。通过控制滴釉器的旋转速度、供浆速度、釉浆密度和黏度等，使釉料“滴”在坯体表面。可以消除釉滴同向滴落的缺陷。

⑥ 喷枪施釉机　用压缩空气把釉料通过喷枪雾化后喷洒在砖坯表面。釉层厚度易控制。侧喷可产生色彩明暗的艺术装饰效果。

⑦ 刷涂机　用于从砖坯表面除掉部分釉料，以突出装饰效果。

⑧ 干法施釉机　釉料熔块颗粒和生料干粉的混合物通过振动方式撒在施过底釉和粘接剂的坯体表面。可产生凹凸不平的装饰效果。

⑨ 丝网印刷机　借助刮板压力使釉料通过平板状或圆筒状的丝网印刷到坯体表面。通常施釉线上装有多台丝网印刷机以印制多种颜色图案。

⑩ 胶辊印花机　用激光雕刻网孔的特种硅胶辊筒来完成装饰图案的印刷。是一种新型印花设备。特点是：图版图样丰富，装饰效果好，印花方式多，产量大，可对中印花，也可随机印花等，用途广泛。

(5) 烧成

通过高温处理，使坯体发生一系列物理化学变化，形成预期的矿物组成和显微结构，以获得固定形状和所需性能。正确选用窑炉、制定合理的烧成制度，是保证产品质量的关键。

1) 烧成机理　陶瓷墙地砖的种类、选用的原料、性能和显微结构等不同，烧成机理也不同。

① 长石质陶瓷　陶瓷制品的主体。以黏土类原料为主料、长石为主熔剂（碱土金属为助熔剂）、石英为瘠性料的配方体系。随着温度的升高，黏土中的高岭石分解，最终生成莫来石。碱土金属作为助熔剂促使长石在较低温度下熔融，产生液相，促进莫来石的生长发育。对于烧结的瓷质或半烧结的炻质类坯体，液相填充空隙使坯体变得致密，最终完成烧成。对于多孔性的陶器，由于熔剂量少，液相不能填充空隙使坯体保持大量的空隙。

② 硅灰石、透辉石质陶瓷　硅灰石、透辉石是多孔性陶质砖实现低温快烧的主要原料，在烧成过程中与黏土中的高岭石生成钙长石、顽透辉石晶体。这些晶相的特点是强度高、耐急冷急热性好、吸湿膨胀小等。

2) 烧成制度　为适应坯体配方中的各种原料在烧成过程发生的一系列物理化学变化而制定的温度、压力、气氛制度。原料不同，配方体系不同，烧成制度也不同。多数陶瓷墙地砖采用一次烧成工艺，部分瓷质渗花砖和釉面内墙砖等采用二次烧成工艺。

3) 窑炉选择　陶瓷墙地砖常用的窑炉是辊道窑和窑车式隧道窑。

① 辊道窑　又称辊底窑，一种连续式窑炉。通过辊子的转动使坯体完成从预热带、烧成带到冷却带的移动而实现烧成。特点是加热均匀、温差小、机械化和自控化程度高、能耗低、便于操作、可实现清洁化生产等，特别适宜薄片板状干压陶瓷砖的烧成。

② 窑车式隧道窑　一种连续式窑炉。通过码有制品的窑车从预热带、烧成带到冷却带的运动而实现产品的烧成。特点是窑车承载大、窑炉截面大，特别适用于件大、厚重制品的烧成。劈离砖、广场砖等多采用窑车式隧道窑烧成。

(6) 瓷质砖的抛光和防污处理

1) 瓷质砖的抛光　目前，我国瓷质砖产品的产量占整个墙地砖总产量的40%以上，大部分产品需要抛光。抛光在抛光线上进行。抛光线上的主要抛光设备有铣磨机、研磨抛光机、磨边倒角机和烘干擦拭机等。抛光的工艺流程是：砖坯→铣平定厚→研磨抛光→磨边倒角→90°转向→磨边倒角→吹风烘干→检验。

① 金钢石铣磨机　作用是刮平和定厚加工。用金刚石铣筒刮平砖坯，使经过铣磨的瓷砖平整光洁、厚度均匀。

② 连续研磨抛光机组　把已铣磨、校平定厚的砖坯进行粗磨、细磨、精磨和抛光。

③ 磨边倒角机组　对砖坯四边进行磨边和45°倒角，使

边长尺寸准确并避免边角锋口伤害人体。

④ 吹风烘干擦拭机组 将砖坯表面水分吹走、烘干、擦拭清洁。

2）无釉瓷质砖的防污处理 瓷质砖抛光后，使表面平整光亮，但防污能力降低，必要时需做防污处理。

① 抛光砖吸污的原因 抛光过程会使砖坯内的封闭气孔暴露、微裂纹扩展和增加等，导致吸污性能增强，耐污性能降低。瓷质砖的显气孔率接近零，但封闭气孔率为8%左右，抛光会使封闭气孔暴露在砖体表面，耐污性能降低。瓷质砖中的石英和玻璃相的热膨胀系数相差较大，冷却时玻璃相会受到张应力而产生微裂纹，抛光过程会使这些微裂纹有不同程度的扩展和增加，耐污性能降低。

② 提高抛光砖耐污性能的方法 瓷质砖的吸污能力除与气孔率有关，还与气孔的结构有关。在烧成过程中，随着温度的升高，小气孔（尺寸小于5 μm）数量减少，大气孔（尺寸大于30 μm）体积增加，如果温度继续升高，就会出现尺寸大于60 μm的能容纳污物的超大气孔，使产品的抗污能力急骤下降。因此，严格控制烧成温度，保证制品成熟、有最低的吸水率、孤立气孔的尺寸小于15 μm、没有超大气孔和连贯气孔等是提高制品防污能力的有效措施之一。适当延长1 050～1 150℃温度区间的时间，可增大坯体的致密度、降低坯体的封闭气孔率。

严格控制坯料的球磨细度（250目筛筛余小于1%）、控制石英颗粒的粒径小于40 μm，可使冷却阶段因石英颗粒与玻璃相热膨胀系数不同而产生的应力最小、砖坯中的裂纹最少，也是提高制品防污能力的有效措施之一。合理的冷却制度可减小石英颗粒在573℃晶相转变时产生的应力，减少微裂纹的出现。

在抛光砖表面涂抹抗污剂也是提高抛光砖耐污性能的有效方法之一。抗污剂是一种含有有机成分的液体，涂抹在抛光砖表面后会渗入表面孔隙并固化，防止污物吸入，提高抗污性能。抗污剂的涂抹在抗污剂涂布线上进行。

1.1.3 陶瓷墙地砖质量标准

陶瓷墙地砖标准可分为：干压法陶瓷砖标准和挤压法陶瓷砖标准。

（1）干压法陶瓷砖标准

我国干压法陶瓷砖标准GB/T 4100与国际标准ISO 13006干压法陶瓷接轨。根据砖的吸水率（E）大小分为五挡：GB/T 4100.1 瓷质砖（$E \leqslant 0.5\%$）、GB/T 4100.2 炻瓷质砖（$0.5\% < E \leqslant 3\%$）、GB/T 4100.3 细炻质砖（$3\% < E \leqslant 6\%$）、GB/T 4100.4 炻质砖（$6\% < E \leqslant 10\%$）和GB/T 4100.5 陶质砖（$E > 10\%$）。

1）尺寸偏差

① 长度、宽度和厚度允许偏差 GB/T 4100.1～4（$E \leqslant 10\%$）四大类陶瓷砖应符合表4.2-4的规定。

GB/T 4100.5 陶质砖（$E > 10\%$）应符合表4.2-5的规定。

② 边直度、直角度和表面平整度 GB/T 4100.1～4（吸水率≤10%）四大类陶瓷砖应符合表4.2-6的规定。

表4.2-4 瓷质砖、炻瓷质砖、细炻质砖、炻质砖的长度，宽度和厚度允许偏差

允许偏差/% \ 产品表面面积 S/cm²			$S \leqslant 90$	$90 < S \leqslant 190$	$190 < S \leqslant 410$	$410 < S \leqslant 1\,600$	$S > 1\,600$
长度和宽度	(1)	每块砖（2条或4条边）的平均尺寸相对工作尺寸的允许偏差	±1.2	±1.0	±0.75	±0.6	±0.5
长度和宽度	(2)	每块砖（2条或4条边）的平均尺寸相对于10块砖（20条或40条边）平均尺寸的允许偏差	±0.75	±0.5	±0.5	±0.4	±0.3
厚度		每块砖厚度的平均值相对于工作尺寸厚度的最大允许偏差	±10.0	±10.0	±5.0	±5.0	±5.0

注：1. 每块抛光砖（2条或4条边）的平均尺寸相对于工作尺寸的允许偏差为±1.0 mm。
2. 模数砖名义尺寸连接宽度为2～5 mm，非模数砖工作尺寸与名义尺寸之间的偏差不大于±2%（最大±5 mm）。特殊要求的尺寸偏差可由供需双方协商。

表4.2-5 陶质砖的长、宽、厚度允许偏差

尺寸允许偏差/% \ 类别			无间隔凸缘	有间隔凸缘
长度和宽度	(1)	每块砖（2条或4条边）的平均尺寸相对工作尺寸的允许偏差①	$L \leqslant 12$ cm：±0.75 $L > 12$ cm：±0.50	±0.60 −0.30
长度和宽度	(2)	每块砖（2条或4条边）的平均尺寸相对于10块试样（20条或40条边）平均尺寸的允许偏差	$L \leqslant 12$ cm：±0.50 $L > 12$ cm：±0.30	±0.25
厚度		每块砖厚度的平均值相对于工作尺寸厚度的最大允许偏差	±10.0	±10.0

注：1. 模数砖名义尺寸连接宽度为1.5～5 mm，非模数砖工作尺寸与名义尺寸之间偏差不大于±2 mm。
2. 特殊要求的尺寸偏差可由供需双方协商。
① 砖可以有1条或几条上釉边。

表4.2-6 瓷质砖、炻瓷质砖、细炻质砖、炻质砖的边直度，直角度和表面平整度允许偏差

产品表面面积 S/cm² / 允许偏差/%	S≤90		90<S≤190		190<S≤410		410<S≤1 600		S>1 600	
	优等品	合格品	优等品	合格品	优等品	合格品	优等品	合格品	优等品	合格品
边直度①（正面）相对于工作尺寸的最大允许偏差	±0.50	±0.75	±0.4	±0.5	±0.4	±0.5	±0.4	±0.5	±0.3	±0.5
直角度①（正面）相对于工作尺寸的最大允许偏差	±0.70	±1.0	±0.4	±0.6	±0.4	±0.6	±0.4	±0.6	±0.3	±0.5
表面平整度相对于工作尺寸的最大允许偏差 a）对于由工作尺寸计算的对角线的中心弯曲度	±0.7	±1.0	±0.4	±0.5	±0.4	±0.5	±0.4	±0.5	±0.3	±0.4
b）对于由工作尺寸计算的对角线的翘曲度	±0.7	±1.0	±0.4	±0.5	±0.4	±0.5	±0.4	±0.5	±0.3	±0.4
c）对于由工作尺寸计算的边弯曲度	±0.7	±1.0	±0.4	±0.5	±0.4	±0.5	±0.4	±0.5	±0.3	±0.4

①不适用于有弯曲形状的砖。

GB/T 4100.5 陶质砖（$E>10\%$）应符合表4.2-7的规定。

2）表面质量

① 优等品 至少有95%的砖距0.8 m远处垂直观察表面无缺陷。

② 合格品 至少有95%的砖距1 m远处垂直观察表面无缺陷。

3）物理性能 干压法陶瓷墙地砖的理化性能应符合表4.2-8的规定。

表4.2-7 陶质砖的边直度、直角度和表面平整度允许偏差

类别 / 允许偏差/%	无间隔凸缘		有间隔凸缘	
	优等品	合格品	优等品	合格品
边直度①（正面）相对于工作尺寸的最大允许偏差	±0.20	±0.30	±0.20	±0.30
直角度①（正面）相对于工作尺寸的最大允许偏差	±0.30	±0.50	±0.20	±0.30
表面平整度相对于工作尺寸的最大允许偏差 a）对于由工作尺寸计算的对角线的中心弯曲度 b）对于由工作尺寸计算的边弯曲度 c）对于由工作尺寸计算的对角线的翘曲度	+0.40	+0.50	+0.70	+0.80
	-0.20	-0.30	-0.10	-0.20
	±0.30	±0.50	S≤250 cm²，0.30 mm S>250 cm²，0.50 mm	S≤250 cm²，0.50 mm S>250 cm²，0.75 mm

① 不适用于有弯曲形状的砖

表4.2-8 干压法陶瓷墙地砖的理化性能

理化性能		GB/T 4100.1	GB/T 4100.2	GB/T 4100.3	GB/T 4100.4	GB/T 4100.5	备注
吸水率（E）/%		≤0.5	0.5<E≤3	3<E≤6	6<E≤10	E>10，当平均值超过20时，厂家应说明	
破坏强度/N	厚度≥7.5 mm	≥1 300	≥1 100	≥1 000	≥800	≥600	
	厚度<7.5 mm	≥700	≥700	≥600	≥500	≥200	
断裂模量/MPa		≥35	≥30	≥22	≥18	≥15	
抗热震性		经10次试验无裂纹	经10次试验无裂纹	经10次试验无裂纹	经10次试验无裂纹	经10次试验无裂纹	
抗釉裂性		无釉裂	无釉裂	无釉裂	无釉裂	无釉裂	
抗冻性		无裂纹或剥落	无裂纹或剥落	无裂纹或剥落	无裂纹或剥落	—	
抛光砖光泽度		≥55	—	—	—	—	
耐磨性	无釉砖/mm³	磨损体积≤175	磨损体积≤175	磨损体积≤345	磨损体积≤540	—	
	有釉砖	报告耐磨等级和转数	报告耐磨等级和转数	报告耐磨等级和转数	报告耐磨等级和转数	—	

续表 4.2-8

理化性能		GB/T 4100.1	GB/T 4100.2	GB/T 4100.3	GB/T 4100.4	GB/T 4100.5	备注
抗冲击性		报告平均恢复系数	报告平均恢复系数	报告平均恢复系数	报告平均恢复系数	报告平均恢复系数	非强制性指标
线胀系数		报告热膨胀系数	报告热膨胀系数	报告热膨胀系数	报告热膨胀系数	报告热膨胀系数	非强制性指标
湿膨胀		报告湿膨胀平均值	报告湿膨胀平均值	报告湿膨胀平均值	报告湿膨胀平均值	报告湿膨胀平均值	非强制性指标
小色差		报告色差值	报告色差值	报告色差值	报告色差值	报告色差值	非强制性指标
地砖的摩擦系数		报告系数及试验方法	报告系数及试验方法	报告系数及试验方法	报告系数及试验方法	铺地时报告系数及试验方法	非强制性指标
耐化学腐蚀性	耐低度酸和碱	报告试验等级	报告试验等级	报告试验等级	报告试验等级	报告试验等级	非强制性指标
	耐高度酸和碱	报告试验等级	报告试验等级	报告试验等级	报告试验等级	报告试验等级	非强制性指标
	耐化学试剂和泳池盐类	有釉砖不低于GB级；无釉砖不低于UB级	有釉砖不低于GB级；无釉砖不低于UB级	有釉砖不低于GB级；无釉砖不低于UB级	有釉砖不低于GB级；无釉砖不低于UB级	有釉砖不低于GB级；无釉砖不低于UB级	
耐污染性	有釉砖	≥3级	≥3级	≥3级	≥3级	≥3级	
	无釉砖	报告耐污染性级别	报告耐污染性级别	报告耐污染性级别	报告耐污染性级别	报告耐污染性级别	非强制性指标
铅和镉的溶出量		报告铅、镉溶出量	报告铅、镉溶出量	报告铅、镉溶出量	报告铅、镉溶出量	报告铅、镉溶出量	非强制性指标

(2) 塑压法陶瓷砖标准

劈离砖、广场砖等挤出法成形陶瓷砖执行标准 JC/T 457 劈离砖。

1) 劈离砖的尺寸偏差应符合表 4.2-9 的要求。

表 4.2-9 劈离砖的尺寸偏差

基本尺寸/mm		尺寸允许偏差/mm
边长	$L<100$	±1.2
	$100\leqslant L<150$	±1.5
	$150\leqslant L<200$	±2.0
	$L\geqslant 200$	±2.5
厚度	$d\leqslant 12$	±1.2
	$d>12$	±1.5

2) 劈离砖的外观质量应符合表 4.2-10 要求。

表 4.2-10 劈离砖的外观质量

缺陷名称①	优等品	一级品	合格品
缺釉、斑点、裂纹、落脏、棕眼、熔洞、釉缕、釉泡、磕碰、波纹、坯粉	距离砖面 1 m 处目测，有可见缺陷的砖数不超过 5%	距离砖面 2 m 处目测，有可见缺陷的砖数不超过 5%	距离砖面 3 m 处目测，有可见缺陷的砖数不超过 5%
色差	距离砖面 3 m 处目测不明显	距离砖面 4 m 处目测不明显	距离砖面 5 m 处目测不明显
开裂	不允许	不允许	不允许

① 表面起装饰作用的麻面、凸起等不算作缺陷。产品背面不允许有影响使用效果的缺陷，如劈离不齐、肋条残留等。

3) 劈离砖的变形应符合表 4.2-11 的要求。

4) 物理性能

① 吸水率 不大于 6%。

② 耐急冷急热性 试验不出现炸裂或裂纹。

表 4.2-11 劈离砖的变形

等级 / 变形种类	优等品	一级品	合格品
中心弯曲度①/%	±0.50	±0.80	±1.00
翘曲度①/%	±0.80	±1.00	±1.20
边直度②/%	±0.50	±0.80	±1.00
直角度/%	±1.50	±1.50	±1.50

① 此项规定值为最大测量值占对角线长的百分比。

② 此项规定值为最大测量值占相应工作边长的百分比。

③ 抗冻性能 经 20 次冻融循环不出现裂纹或釉面剥落。

④ 弯曲强度 平均值不小于 20 MPa，单个值不小于 18 MPa。

⑤ 耐磨性 无釉砖体积磨损不超过 400 mm³；有釉砖供需双方商定。

⑥ 耐化学腐蚀性

a) 耐酸性 无釉砖侵蚀后其质量损失不得超过 4%；有釉砖釉面耐酸等级不得低于 B 级。

b) 耐碱性 无釉砖侵蚀后其质量损失不得超过 10%；有釉砖釉面耐碱等级不得低于 B 级。

1.1.4 陶瓷墙地砖性能检测方法

我国陶瓷砖性能检测标准采用 GB/T 3810.1～16，等同 ISO 10545.1～16。

(1) GB/T 3810.1 陶瓷砖——抽样和接受条件

标准规定了陶瓷砖二次抽样方案的抽样检验系数。一部分用于计数（单个值）检验方法，另一部分用于计量（平均值）检验方法。抽取试样应从批量检验产品中随机抽取，每组试样应分别包装加封，并做好标记。

检验批的接受规则参见表 4.2-12。

(2) GB/T 3810.2 陶瓷砖——尺寸和表面质量的检验

陶瓷砖尺寸检验包括了长度、宽度、厚度、边直度、直角度和表面平整度等。

1) 长度和宽度的测量 用游标卡尺。

2) 厚度的测量 用螺旋测微卡。

3) 边直度 用仪器或钢板尺，参见图 4.2-1，用百分比表示。

表 4.2-12　检验批的接受规则

1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11
性能	试样数量[⑫]		计数检验				计量检验				试验方法
			第一次抽样		第一次加第二次抽样		第一次抽样		第一次加第二次抽样		
尺寸[①]	第一次	第二次	接收数 A_{c1}	拒收数 R_{e1}	接收数 A_{c2}	拒收数 R_{e2}	可接收	第二次抽样	可接收	有理由拒收	GB/T 3810
	10	10	0	2	1	2	—	—	—	—	2
表面质量[②]	30	30	1	3	3	4	—	—	—	—	2
	40	40	1	4	4	5	—	—	—	—	
	50	50	2	5	5	6	—	—	—	—	
	60	60	2	5	6	7	—	—	—	—	
	70	70	2	6	7	8	—	—	—	—	
	80	80	3	7	8	9	—	—	—	—	
	90	90	4	8	9	10	—	—	—	—	
	100	100	4	9	10	11	—	—	—	—	
	1 m^1	1 m^2	4%	9%	5%	>5%	—	—	—	—	
吸水率[③]	5[④] 10	5[④] 10	0 0	2 2	1 1	2 2	$\overline{X_1} > L$[⑤] $\overline{X_1} < U$[⑥]	$\overline{X_1} < L$ $\overline{X_1} > U$	$\overline{X_2} > L$[⑤] $\overline{X_2} < U$[⑥]	$\overline{X_2} < L$ $\overline{X_2} > U$	3
断裂模量[③]	7[⑦] 10	7[⑦] 10	0 0	2 2	1 1	2 2	$\overline{X_1} > L$	$\overline{X_1} < L$	$\overline{X_2} > L$	$\overline{X_2} < L$	4
破坏强度[③]	7[⑦] 10	7[⑦] 10	0 0	2 2	1 1	2 2	$\overline{X_1} < L$	$\overline{X_1} < L$	$\overline{X_2} > L$	$\overline{X_2} < L$	4
无釉砖耐磨深度	5	5	0	2[⑧]	1[⑧]	2[⑧]	—	—	—	—	6
线胀系数	2	2	0	2[⑨]	1[⑨]	2[⑨]	—	—	—	—	8
抗热振性	5	5	0	2	1	2	—	—	—	—	9
耐化学腐蚀性[⑩]	5	5	0	2	1	2	—	—	—	—	13
抗釉裂性	5	5	0	2	1	2	—	—	—	—	11
抗冻性	10	—	0	1	—	—	—	—	—	—	12
耐污染性[⑩]	5	5	0	2	1	2	—	—	—	—	14
湿膨胀[⑪]	5	—	—	由生产厂确定性能要求							10
有釉砖耐磨性	11	—	—	由生产厂确定性能要求							7
摩擦系数	12	—	—	由生产厂确定性能要求							17
小色差	5	—	—	由生产厂确定性能要求							16
抗冲击性	5	—	—	由生产厂确定性能要求							5
铅和镉的溶出量	5	—	—	由生产厂确定性能要求							15
光泽度	5	5	0	2	1	2	—	—	—	—	GB/T 13891

①仅指单块面积 ≥ 40 cm^2 的砖。②试样数量至少 30 块，且面积不小于 1 m^2。③试样大小由砖的尺寸決定。④仅指单块砖表面积 ≥0.04 cm^2。每块砖质量 < 50 g 时应取足够数量，每块砖质量在 50 ~ 100 g 之间时取 5 块试样。⑤L = 下规格限。⑥U = 上规格限。⑦仅适用于砖边长 ≥48 mm。⑧测量数。⑨试样数。⑩试验溶液百分数。⑪这些性能没有两次抽样检验。⑫试样数量由试验方法而定。

$$边直度 = \frac{C}{L} \times 100\% \qquad (4.2\text{-}1)$$

式中，C 为测量边的中央偏离直线的偏差；L 为测量边长度。

4）直角度　用仪器或钢板尺，参见图 4.2-2，用百分比表示。

$$直角度 = \frac{\delta}{L} \times 100\% \qquad (4.2\text{-}2)$$

式中，δ 为砖的测量边与标准板相应边在距转角 5 mm 处测得的偏差值；L 为砖相邻两边的长度。

5）平整度（弯曲度和翘曲度）　用仪器、钢板尺或塞尺。

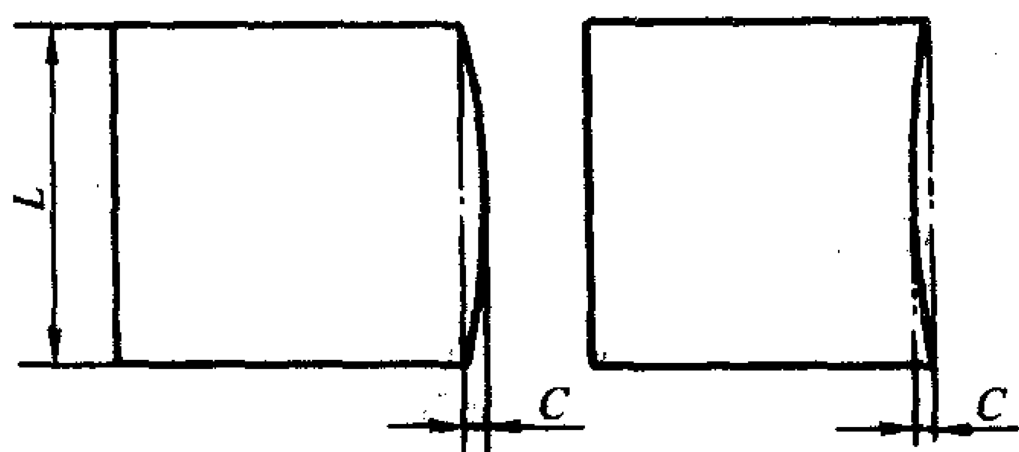


图 4.2-1 边直度:直边的偏差（C/L）

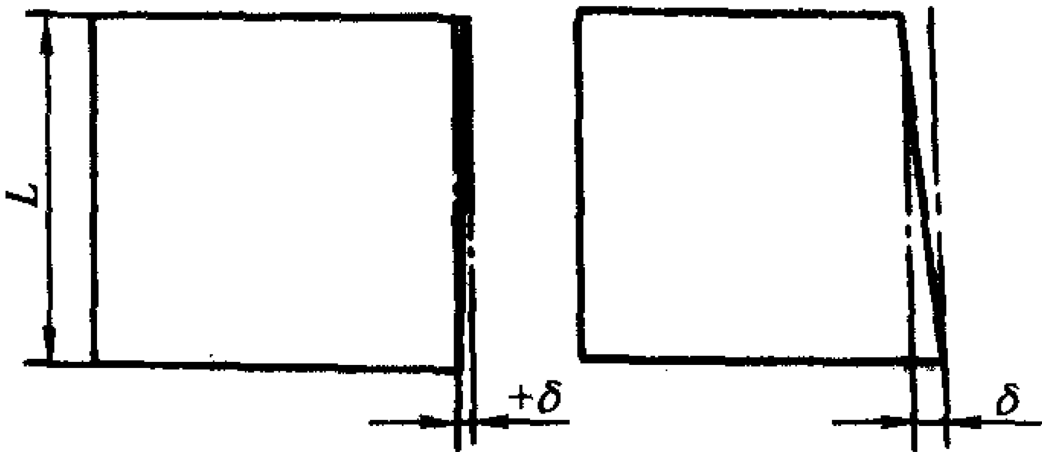


图 4.2-2 直角度:直角度的偏差（δ/L）

表面平整度：由砖面上3个点的测量值来定义，有边弯曲度、中心弯曲度和翘曲度。

① 边弯曲度　砖一条边的中点偏离由该边两角为直线的距离，参见图 4.2-3。

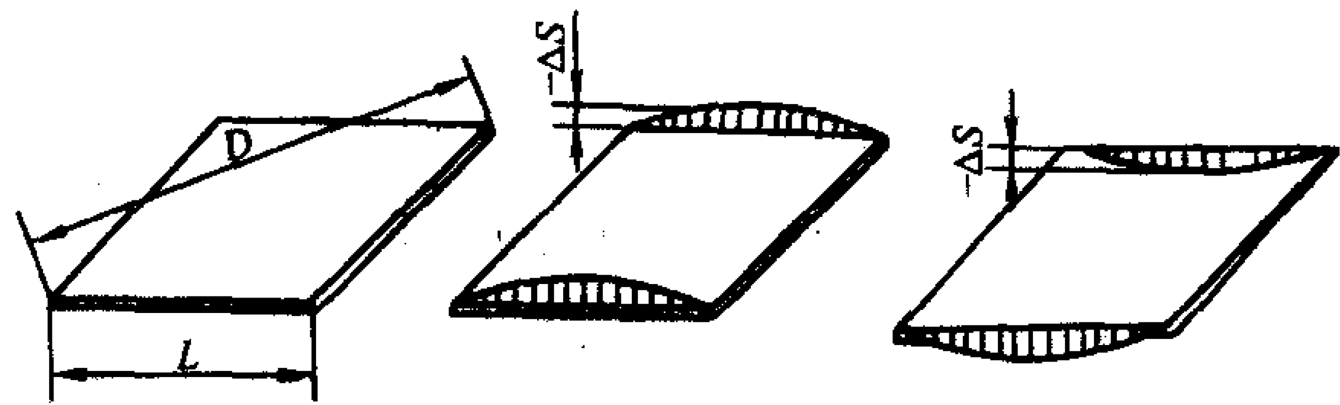


图 4.2-3 边弯曲度示意图（$\frac{\Delta S}{L}$）

② 中心弯曲度　砖的中心点偏离由砖4个角中3个角所决定的平面距离，参见图 4.2-4。

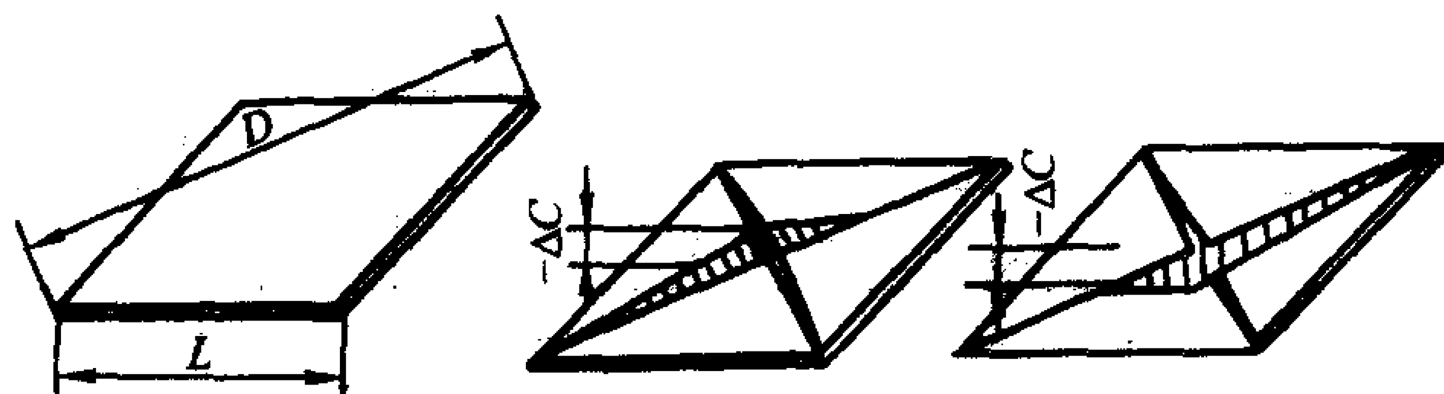


图 4.2-4 中心弯曲度示意图（$\frac{\Delta C}{D}$）

③ 翘曲度　砖的3个角决定一个平面，其第4个角偏离该平面的距离，参见图 4.2-5。

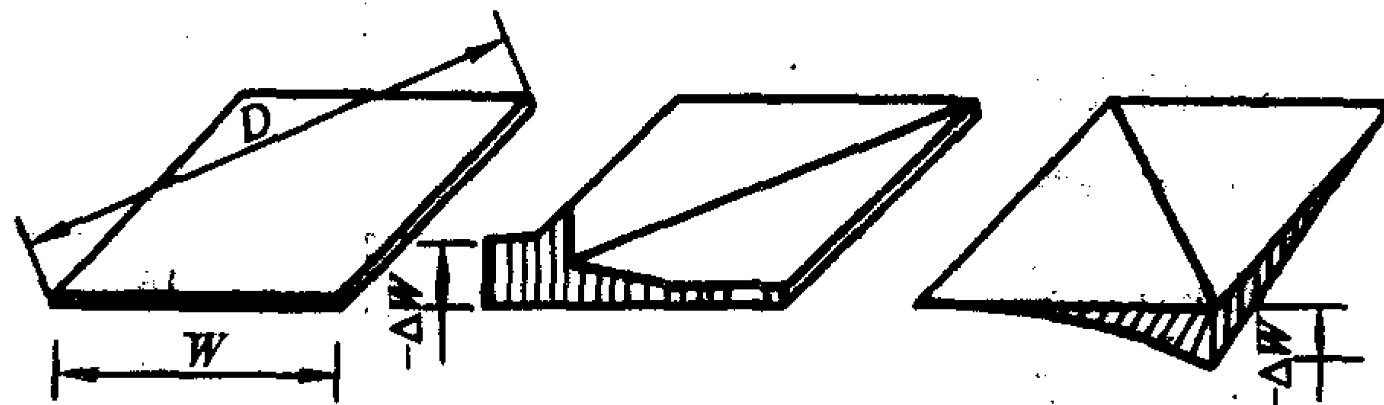


图 4.2-5 翘曲度示意图（$\frac{\Delta W}{D}$）

6）表面质量　在规定的光线下，距试样 1 m 远处用肉眼观察。试样数量至少 30 块，且面积不小于 1 m^2。

检验：裂纹、釉缕、缺釉、不平整、橘釉、斑点、釉下缺陷、装饰缺陷、磕碰、釉泡、毛边等缺陷。

（3）GB/T 3810.3 陶瓷砖——吸水率、显气孔率、表观相对密度和容重的测定

陶瓷砖的吸水饱和可采用煮沸法和真空法。煮沸法是将砖在水中加热至沸腾保持 2 h，然后在水中冷却 4 h ± 15 min。真空法是将砖放入真空箱内，真空度为（10 ± 1）kPa，保持 30 min，再加入水浸泡 15 min。

计算方法如下。

吸水率：

$$E=\frac{m_2-m_1}{m_1}\times 100\% \qquad (4.2\text{-}3)$$

显气孔率：

$$P=\frac{m_2-m_1}{V}\times 100\% \qquad (4.2\text{-}4)$$

其中 $V=m_2-m_3$，V 为表观体积（cm^3）。

表观相对密度：

$$T=\frac{m_1}{m_1-m_3}\times 100\% \qquad (4.2\text{-}5)$$

容重：

$$B=\frac{m_1}{V} \qquad (4.2\text{-}6)$$

式中，m_1 为干砖质量，g；m_2 为吸水饱和后砖的质量，g；m_3 为吸水饱和后的砖悬吊在水中的质量，g。

吸水率是陶瓷砖的关键指标之一，制品几乎所有的内在性能都与吸水率有关。吸水率反映了制品的烧结程度，直接影响制品的机械强度、抗冻性和耐磨性等。

（4）GB/T 3810.4 陶瓷砖——断裂模量和破坏强度的测定

1）破坏荷载　从试验机的压力读出是试样破坏的“牛顿力”（N）。

2）破坏强度　破坏荷载 × 试验机两支撑棒的跨距/试样宽度。

3）断裂模量　破坏强度/破坏裂纹最小厚度的平方（N/mm^2）。

测定仪器：万能材料试验机或抗弯试验机，测试时有釉砖应釉面向下。

公式计算：

$$R=\frac{3PL}{2bh^2} \qquad (4.2\text{-}7)$$

式中，R 为试样的断裂模量，MPa；P 为试样断裂时的最大荷载，N；L 为支撑试样两支撑棒的跨距，mm；b 为试样宽度，mm；h 为试样断裂面上最小厚度，mm。

制品的断裂模量与制品的烧结程度、组成制品的原料组分及焙烧工艺制度等有关。烧结程度好、吸水率低的制品断裂模量高，焙烧后玻璃相物质多的制品的断裂模量低，制品内部微裂纹多的制品的断裂模量低。

（5）GB/T 3810.5 陶瓷砖——用恢复系数确定砖的抗冲击性

恢复系数是两个物体碰撞前、后相对速度的比值。试验是把特定的铬钢球在一固定的高度上落到陶瓷砖试样上，测定铬钢球回跳高度，用以测定恢复系数。

恢复系数：

$$e=\frac{v}{u} \qquad (4.2\text{-}8)$$

式中，v 为离开（回跳）时的速度；u 为接触时的速度。

通过数学运算可得：

$$e=\sqrt{\frac{h_2}{h_1}} \qquad (4.2\text{-}9)$$

式中，h_1 为落球高度，cm；h_2 为回跳高度，cm。

通过数学运算得：

$$h_2=122.67T^2 \qquad (4.2\text{-}10)$$

式中，T 为两次回弹的时间间隔，s。

只要测得铬钢球落下时的高度 h_1 和两次回跳之间的时间间隔，通过数学运算就可求出陶瓷砖的恢复系数并确定其抗冲击性。

抗冲击性表示陶瓷砖的烧结性能及表面硬度。

（6）GB/T 3810.6 陶瓷砖——无釉砖耐磨深度的测定

无釉砖的耐磨性是通过测量试样磨坑的长度，计算出试样磨掉的体积来确定的。磨坑是在规定条件下，摩擦钢轮在

试样的正面旋转而产生的。

公式计算：

$$V=\left(\frac{\pi\alpha}{180}-\sin\alpha\right)\frac{hd^2}{8} \qquad (4.2\text{-}11a)$$

$$\sin\frac{\alpha}{2}=\frac{L}{d} \qquad (4.2\text{-}11b)$$

式中，V 为磨损体积，mm^3；d 为摩擦钢轮直径，mm；h 为摩擦钢轮厚度，mm；α 为磨坑长度的中心角（参见图 4.2-6），L 为磨坑弦长长度，mm。

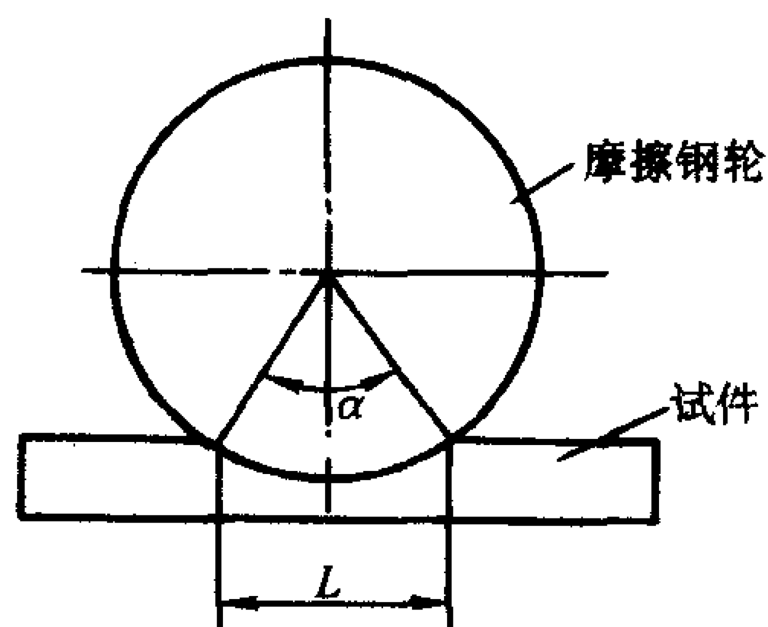


图 4.2-6　弦长度及中心角示意图

无釉砖的耐磨性和烧结程度、组成坯体的原料成分等有关。未烧结和过烧的砖的耐磨性差，坯体含过量玻璃相的砖耐磨性差。

(7) GB/T 3810.7 陶瓷砖——有釉砖表面耐磨性的测定

在釉面上放置研磨介质，以不同的转速在研磨机上研磨，把已磨损的试样与未磨损的试样观察对比，用不磨损的转数确定砖的耐磨等级。参见表 4.2-13。

表 4.2-13　有釉陶瓷砖耐磨分类

磨损可见痕迹的转数	分类	磨损可见痕迹的转数	分类
100	0	750，1 500	3
150	1	2 100，6 000，12 000	4
600	2	>12 000	5

釉面的耐磨性与釉的组成有关。含碱金属氧化物高的釉面的耐磨性较差。

(8) GB/T 3810.8 陶瓷砖——线性热膨胀的测定

线膨胀是指从室温到 100℃的温度范围内试样的线性热膨胀系数。反映了制品在加热与冷却过程中产生应力的大小。应力过大会导致制品开裂、变形或釉面纹裂。

线胀系数：

$$\alpha=\frac{1}{L_0}\times\frac{\Delta L}{\Delta t} \qquad (4.2\text{-}12)$$

式中，α 为线胀系数；L_0 为室温下试样的长度；ΔL 为试样在室温和 100℃之间长度的增长；Δt 为温度的升值。

陶瓷的线性热膨胀与原料的成分有关。原料成分在烧烧过程中形成的制品组分的性质决定线胀系数的大小。

(9) GB/T 3810.9 陶瓷砖——抗热震性的测定

抗热震性又称热稳定性、耐急冷急热性，表示陶瓷砖承受温度骤变的能力，用承受温度骤变的次数表示。

陶瓷砖抗热震性的测试方法有浸没法和非浸没法两种。吸水率不大于 10% 的陶瓷砖用浸没法，吸水率大于 10% 的陶瓷砖用非浸没法。

影响陶瓷砖抗热震性的主要因素是坯体和釉层的线胀系数是否一致，即坯和釉的结合是否匹配，与组成坯、釉的原料组分有关。

(10) GB/T 3810.10 陶瓷砖——湿膨胀的测定

湿膨胀是试样浸入沸水处理前、后的长度之差，用湿膨胀系数表示，单位是 mm/m。

计算公式：

$$\text{湿膨胀系数}=\frac{\Delta L}{L}\times 1\,000 \qquad (4.2\text{-}13)$$

式中，ΔL 为沸水处理前后两次测量平均值之差，mm；L 为试样初始长度平均值，mm。

以百分比表示，湿膨胀系数可由式（4.2-14）计算：

$$\text{湿膨胀系数}=\frac{\Delta L}{L}\times 100\% \qquad (4.2\text{-}14)$$

釉面内墙砖是多孔性的陶器坯体，在潮湿空气中或直接与水接触，会吸收水分而膨胀，称为吸湿膨胀。吸湿膨胀与制品的吸水率和显微结构有关。吸湿膨胀与时间成正比。把陶器制品因吸湿膨胀使釉面发生开裂的现象称为后期龟裂。

(11) GB/T 3810.11 陶瓷砖——有釉砖抗釉裂性的测定

把样砖放在蒸压釜中承受高压蒸汽的作用，(500±20) kPa 的压力以加速吸湿膨胀，可判断制品后期龟裂的趋势。

由于影响湿膨胀的因素很多，如储存时间、使用情况等，所以试验与实际情况会有一定差别，但用蒸压釜测定有釉砖抗釉裂性能仍是一种简便、可行的方法。

(12) GB/T 3810.12 陶瓷砖——抗冻性的测定

焙烧后的陶瓷砖表面有许多显气孔，显气孔会吸附大气中的水分，水分在 0℃左右会产生体积膨胀对砖产生应力，当应力超过制品所能承受的最大极限时，制品会龟裂、剥落。制品抵抗冻融的能力称抗冻性。

抗冻性与烧结程度、烧成工艺等有关。烧结程度好、吸水率小的制品的抗冻性好。

(13) GB/T 3810.13 陶瓷砖——耐化学腐蚀性的测定

陶瓷砖在使用过程中会与各种有机、无机化学物质接触而受到腐蚀。耐化学腐蚀性的测试是通过家庭用化学药品、游泳池盐类、酸和碱类（包括低浓度和高浓度）对陶瓷砖（包括无釉砖和有釉砖）的腐蚀情况进行分级的。

腐蚀剂为水溶性溶液，包括以下种类。

1) 家庭用化学药品　氯化铵溶液 100 g/L。
2) 游泳池盐类　次氯酸钠溶液 200 mg/L。
3) 酸和碱
① 低浓度
a) 3%体积的盐酸溶液；
b) 柠檬酸溶液 100 g/L；
c) 氢氧化钠溶液 30 g/L。
② 高浓度
a) 18%的盐酸溶液；
b) 5%的乳酸溶液；
c) 氢氧化钾溶液 100 g/L。

测定后分 A、B、C 三个等级，A 级最好，依次类推。

无釉砖的耐化学腐蚀性与坯体的原料组成有关，有釉砖的耐化学性与釉料的原料组成有关。组成中玻璃相物质含量愈高，耐化学腐蚀性愈差；玻璃相组成中碱金属玻璃相比碱土金属玻璃相耐化学腐蚀性差。

(14) GB/T3810.14 陶瓷砖——耐污染性的测定

陶瓷砖表面污染了带色的污物后，如不易清洗、留有痕迹等，会严重影响陶瓷砖的美观程度。耐污染性的测定是利用试验溶液与砖面接触一定时间后，用规定的方法清洗，以砖面的变化情况进行分级，每增加 1 次清洗用剂和相应的清洗方法，才能将污迹去掉，则耐污染性就要降 1 级，依此类推。耐污染性 5 级最好，1 级最差。

陶瓷砖抗污染性和烧结性能有很大关系。显气孔率高的制品表面吸附污物后不易清洗，表面光滑的釉面易清洗。在无釉砖表面施薄层光泽釉或在焙烧后的无釉砖上施一层防污剂均可提高砖面的耐污染性。

(15) GB/T 3810.15 陶瓷砖——有釉砖铅和镉溶出量的测定

在砖的釉面和醋酸溶液接触时，色料中的铅和镉就会溶出，就可测定出铅和镉的溶出量。铅和镉的溶出量与釉组成

及烧成制度有关。

(16) GB/T 3810.16 陶瓷砖——小色差的测定

单色陶瓷砖表面存在小色差。把标准试样与测定试样进行色度比较，计算色差，以确定颜色匹配的可接受性。

由于生产工艺及操作条件所决定，陶瓷砖的色差是不可避免的。为此，生产厂家采取把同一种颜色的制品分成几类，颜色接近的放归一类。如同是棕色，根据颜色深浅分为A、B、C类，批量使用时，同一类产品的色差就很小。

为了判定可接受性，应选择各方达成的“宽容度”。若未事先达成某种宽容度，可采用通用的工业宽容度，釉面陶瓷砖的工业宽容度为0.75。

1.2 饰面瓦和琉璃制品

1.2.1 分类

1）按形状可把饰面瓦分为：平瓦、脊瓦、三曲瓦、双筒瓦、鱼鳞瓦、牛舌瓦、板瓦、筒瓦、滴水瓦、沟头瓦、方形瓦、S形瓦和其他异形瓦及配件。饰面瓦有有釉瓦和无釉瓦之分。

2）按品种可把琉璃制品分为：瓦类（板瓦、滴水瓦、筒瓦、沟头）、脊类、饰件类（吻、博古、兽）三类。

1.2.2 制备工艺

1）原料　饰面瓦和琉璃制品对坯胎的颜色没有特殊要求，从浅黄色至枣红色均可以接受，所以生产所用原料的来源极其广泛。常用的原料有陶土、泥质页岩、扎碎石等黏土质原料，石英砂（砂岩）、砂质黏土和低温烧结的矿物废渣等。

坯料配方实例如下。

① N_{01}　白清土80%~85%、熟坯粉15%~20%。

② N_{02}　马前冲40%~50%、本溪土20%~30%、水曲柳10%~15%、熟坯粉8%~15%。

③ N_{03}　红黏土40%~50%、黏土20%~30%、砂质土10%~20%、岗砂10%~20%。

坯料化学成分见表4.2-14。

表4.2-14　饰面瓦和琉璃制品的坯料化学组成

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	K_2O	Na_2O	灼减量
N_{01}	60.61	18.24	8.21	0.41	2.94	0.91	4.12	0.50	3.98
N_{02}	68.28	18.31	0.89	1.42	0.78	—	4.24	0.54	6.15
N_{03}	65~70	16~18	4~6	<1	<1	—	1.5~2	—	6~7

2）泥料制备及成形　饰面瓦和琉璃制品泥料的制备及成形与墙地砖的塑压法成形相同，分为干法和湿法制备两种。瓦类成形多采用挤出成形，先挤出所需规格的泥片，再用塑压法压出所需的外形。形状复杂的瓦类制品则采用塑压成形，经粘接打磨定形，产量低于挤出法。形状复杂的琉璃制品需用注浆法成形。

3）干燥　片状瓦类采用辊道式干燥器，也可和其他制品一样采用窑车式隧道干燥器。

4）装饰及施釉　瓦类装饰较为简单，一般都是施以单色光泽或亚光釉。在多功能施釉线（包括扫灰、吹尘、喷水等装置）上完成。多采用淋釉或喷釉，复杂的琉璃制品多采用浸釉。

5）烧成　片状的瓦类常用辊道窑烧成，但由于生产厂家的品种繁多，规格不一，故多和琉璃制品一样采用隧道窑烧成。

1.2.3 饰面瓦和琉璃制品标准

饰面瓦和琉璃制品中的瓦类产品执行JC 709瓦类标准，其他制品执行JC/T 765建筑琉璃制品标准。

1）尺寸偏差　瓦类产品应符合表4.2-15、脊类产品应符合表4.2-16的要求。

表4.2-15　瓦类产品的尺寸允许偏差　mm

外形尺寸范围	优等品	一等品	合格品
L（b）≥350	±5	±6	±8
250≤L（b）<350	±4	±5	±7
200≤L（b）<250	±3	±4	±5
L（b）<200	±2	±3	±4

表4.2-16　脊类、饰件类产品的尺寸允许偏差

mm

外形尺寸范围	产品名称	允许偏差			
		长 a	宽 b	厚（高）c	弧度 d
单块最大尺寸>400	脊、吻、博古	±15	±8	±12	±3
单块最大尺寸≤400		±11	±6	±8	

注：c 分别代表脊、吻、博古的高度。

2）外观质量

① 瓦类产品　表面质量应符合表4.2-17、最大允许变形应符合表4.2-18、裂纹长度允许范围应符合表4.2-19、磕碰和釉粘的允许范围应符合表4.2-20、石灰爆裂允许范围应符合表4.2-21的要求。各等级的瓦类产品均不允许有欠火、分层缺陷存在。

表4.2-17　瓦类产品的表面质量

缺陷项目		优等品	一等品	合格品
有釉类瓦	无釉类瓦			
缺釉、斑点、落脏、棕眼、熔洞、图案缺陷、烟熏、釉缕、釉泡、釉裂	斑点、起包、熔洞、麻面、图案缺陷、烟熏	距1m处目测不明显	距2m处目测不明显	距3m处目测不明显
色差、光泽差	色差	距3m处目测不明显		

表4.2-18　瓦类产品的最大允许变形　mm

产品类别			优等品	一等品	合格品
平瓦≤			3	4	5
三曲瓦、双筒瓦、鱼鳞瓦、牛舌瓦≤			2	3	4
脊瓦、板瓦、筒瓦、滴水瓦、沟头瓦、J形瓦、S形瓦≤	最大外形尺寸	L（b）≥350	6	8	10
		250<L(b)<350	5	7	9
		L（b）≤250	4	6	8

表4.2-19　瓦类产品的裂纹长度允许范围　mm

产品类型	裂纹分类	优等品	一等品	合格品
平瓦	未搭接部分的贯穿裂纹	不允许		
	边筋断裂	不允许		
	搭接部分的贯穿裂纹	不允许		不得延伸至搭接部分的1/2处
	非贯穿裂纹	不允许	≤30	≤50

续表 4.2-19

产品类型	裂纹分类	优等品	一等品	合格品
脊瓦	未搭接部分的贯穿裂纹	不允许		
	搭接部分的贯穿裂纹	不允许		不得延伸至搭接部分的 1/2 处
	非贯穿裂纹	不允许	≤30	≤50
三曲瓦、双筒瓦、鱼鳞瓦、牛舌瓦	贯穿裂纹	不允许		≤5
	非贯穿裂纹	不允许		不得超过对应边长的 6%
板瓦、筒瓦、滴水瓦、沟头瓦、J 形瓦、S 形瓦	未搭接部分的贯彻裂纹	不允许		
	搭接部分的贯彻裂纹	不允许		≤15
	非贯穿裂纹	不允许	≤30	≤50

② 脊类和饰件产品　脊类和饰件（吻、博古）类产品的外观质量应符合表 4.2-22、饰件（兽）类产品的外观质量应符合表 4.2-23 的规定。

3）物理性能

① 抗弯曲性能　平瓦、脊瓦类的弯曲破坏荷重不小于 1 020 N；板瓦、筒瓦、滴水瓦、沟头瓦类的弯曲破坏荷重不小于 1 170 N，其中青瓦类的弯曲破坏荷重不小于 850 N；J 形瓦、S 形瓦类的弯曲破坏荷重不小于 1 600 N；三曲瓦、双筒瓦、鱼鳞瓦、牛舌瓦类的弯曲强度不小于 8.0 MPa。

表 4.2-20　瓦类产品磕碰和釉粘的允许范围 mm

产品类型	破坏部位	优等品	一等品	合格品
平瓦、脊瓦、板瓦、筒瓦、滴水瓦、沟头瓦、J 形瓦、S 形瓦	可见面	不允许	破坏尺寸不得同时大于 10×10	破坏尺寸不得同时大于 15×15
	隐蔽面	破坏尺寸不得同时大于 12×12	破坏尺寸不得同时大于 18×18	破坏尺寸不得同时大于 24×24
三曲瓦、双筒瓦、鱼鳞瓦、牛舌瓦	正面	不允许		
	背面	破坏尺寸不得同时大于 5×5	破坏尺寸不得同时大于 10×10	破坏尺寸不得同时大于 15×15
平瓦	边筋	不允许		残留高度不小于 2
	后爪	不允许		残留高度不小于 3

表 4.2-21　瓦类产品石灰爆裂允许范围　mm

缺陷项目	优等品	一等品	合格品
石灰爆裂	不允许	破坏尺寸不大于 5	破坏尺寸不大于 8

表 4.2-22　脊类和饰件（吻、博古）类产品的外观质量

缺陷项目	计量单位	优等品		一级品		合格品	
		显见面	非显见面	显见面	非显见面	显见面	非显见面
磕碰、粘疤、缺釉	mm^2	总面积 150，最大 80	不计	总面积 300，最大 120	不计①	总面积 400，最大 150	不计①
裂纹	mm	最大长度 20，深度不大于 1/3 厚度，总长度＜60		最大长度 35，深度不大于 1/3 厚度，总长度＜80		最大长度 50，深度不大于 1/3 厚度，总长度＜120	
釉泡、落脏、杂质		$2<\phi\leqslant3$ 4 处		$2<\phi\leqslant5$ 5 处		$3<\phi\leqslant8$ 5 处	
变形		单块最大外形≥400，10； 单块最大外形＜400，8		单块最大外形≥400，12； 单块最大外形＜400，10		单块最大外形≥400，18； 单块最大外形＜400，15	
色差	无单位	不明显				稍有色差	

① 指缺陷对使用效果无影响。

② 其他物理性能　吸水率、抗冻性、耐急冷急热性和光泽度应符合表 4.2-24 的要求。

1.2.4 饰面瓦和琉璃制品的检测方法

1）尺寸偏差和外观质量　用量具（钢直尺）目测。

2）物理性能

① 抗弯强度　用强度试验机测量，计算公式如下：

$$R=\frac{3PL}{2bh^2} \tag{4.2-15}$$

式中，R 为试样的弯曲强度，MPa；P 为试样断裂时的最大载荷，N；L 为跨距，mm；b 为试样的宽度，mm；h 为试样断裂面上的最小厚度，mm。

② 抗冻性　将试样浸入 15～25℃水中 24 h 取出，放入 −20℃±3℃冷冻箱中保持 3 h，再放入 15～25℃水中融化 3 h。依次循环 15 次。

③ 耐急冷急热性　冷水与烘箱温差 130℃±2℃，制品在烘箱放置 45 min、放入冷水中急冷 5 min。依次循环 3 次。

表 4.2-23 饰件（兽）类产品的外观质量

缺陷项目	计量单位	优等品		一级品		合格品	
		显见面		显见面		显见面	
		$c \leqslant 300$	$c > 300$	$c \leqslant 300$	$c > 300$	$c \leqslant 300$	$c > 300$
磕碰 粘疤 缺釉	mm^2	总面积 30，最大 15，1 处	总面积 50，最大 25，1 处	总面积 50，最大 20，1 处	总面积 75，最大 30，1 处	总面积 75，最大 30，1 处	总面积 85，最大 45，1 处
裂纹	mm	总长度 15，深度不大于 1/3 厚度	总长度 25，深度不大于 1/3 厚度	总长度 20，深度不大于 1/3 厚度	总长度 30，深度不大于 1/3 厚度	总长度 30，深度不大于 1/3 厚度	总长度 45，深度不大于 1/3 厚度
釉泡 落脏 杂质	mm	$2 < \phi \leqslant 3$ 1 处	$2 < \phi \leqslant 4$ 1 处	$2 < \phi \leqslant 4$ 2 处	$2 < \phi \leqslant 6$ 2 处	$2 < \phi \leqslant 6$ 2 处	$2 < \phi \leqslant 7$ 2 处
变形		6	10	8	12	10	14

注：c 指饰件（兽）类的外形高度。

表 4.2-24 饰面瓦和琉璃制品的吸水率、抗冻性、耐急冷急热性和光泽度

项目 \ 指标 \ 级别	优等品	一级品	合格品
吸水率/%	≤12		
抗冻性能	冻融循环 15 次		冻融循环 10 次
	无开裂、剥落、掉角、掉棱起鼓现象 因特殊要求，冷冻最低温度、循环次数可由供需双方商定		
耐急冷急热性能	3 次循环，无开裂、剥落、掉角、掉棱、起鼓现象		
光泽度/度	平均值≥50。根据需要可由供需双方商定		

注：饰面瓦不要求光泽度。

④ 吸水率　将制品置于 15～25℃的清水中浸泡 24 h 后称重，计算公式如下：

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \qquad (4.2\text{-}16)$$

式中，W 为吸水率，%；m_0 为干燥时质量，g；m_1 为吸水后质量，g。

3）光泽度　用精度 ±4%的光泽度仪测定。

1.3 特殊功能陶瓷砖和环保型陶瓷砖

（1）多孔陶瓷

又称微孔陶瓷、泡沫陶瓷、蜂窝陶瓷等。三维立体网络骨架结构，气孔率为 50%～90%，微小气孔均匀分布且相互贯通。特点是体积密度小，比表面积大，耐高温，耐磨，耐腐蚀，对液体和气体介质有选择的透气性、能量吸收或阻压特性等，广泛用作气体、液体的过滤，净化分离材料，化工催化载体，高级保温材料，生物植入材料，吸声减震和传感材料，建筑材料等。用作建筑材料的产品有渗水陶瓷砖、调湿调温陶瓷砖、保温隔热砖、吸声砖、复合纤维类陶瓷砖等。

1）多孔陶瓷制作工艺

① 挤出成形工艺　制造多孔陶瓷最常用的方法之一。关键技术是模具制造技术。我国生产的挤出成形模具达到了 400 孔/in^2（1 in = 2.540 m）的水平，而美国、日本已开发出 600～900 孔/in^2 的高密度、超薄型模具。

② 有机泡沫浸渍工艺　用有机泡沫浸渍陶瓷浆料，干燥后烧去有机泡沫而制成多孔陶瓷制品。有机泡沫体是开孔的三维网状骨架结构。烧掉有机泡沫后形成的孔隙呈网眼形结构。特点是制品的强度高、气孔率高，但不能制造小孔径的闭气孔制品或形状复杂的制品，制品的密度也不易控制。

③ 发泡工艺　在陶瓷组分中加入有机或无机发泡剂，通过化学反应产生气体，干燥后烧制成多孔陶瓷制品。常用的发泡剂有碳酸钙、氢氧化钙、铝粉、硫酸铝、双氧水、硫化物和硫酸盐混合物、亲水性聚氨酯塑料等。

④ 添加造孔剂工艺　在陶瓷配料中引入造孔剂，造孔剂在坯体中占有一定空间，通过烧成使造孔剂挥发掉而制成多孔陶瓷制品。造孔剂颗粒的形状、大小决定制品气孔的形状和大小。造孔剂可分为无机和有机两大类。无机造孔剂有碳酸铵、碳酸氢铵、氯化铵、煤粉、碳粉等，有机造孔剂有天然纤维、高分子聚合物、有机酸等。

⑤ 溶胶-凝胶工艺　利用凝胶化过程中的胶体粒子堆积、凝胶处理和热处理形成可控多孔结构。用于制备纳米级多孔陶瓷制品。

2）多孔陶瓷品种

① 陶瓷隔热砖　目前市场上最好的隔热材料之一。主要用作各类加热炉的隔热内衬，也可用作航天飞机的外壳。将多孔陶瓷的内部抽成真空可增强隔热性能。

② 陶瓷吸声砖　声波进入具有三维贯通的网状微孔结构，可使孔隙中的空气振动而与陶瓷体网络发生摩擦产生黏滞作用，把声波转变为热能而达到静音效果。广泛用于隧道、地铁、影剧院、录音室等处的吸声隔音材料。

③ 陶瓷渗水砖　一种多孔性的具有良好渗水功能的陶瓷砖。现代城市的地表大多被建筑物和混凝土等阻水材料所覆盖，雨水用下水道排走而不能渗入地下，降低了地下水位且使城市空气干燥。城市地面铺砌渗水砖可使雨水渗入地下，不但可补充地下水，而且可调节城市空气的温度和湿度。影响渗水砖渗水性能的主要因素是基础物料的粒度大小、颗粒级配、成形压力和烧成制度等。渗水砖合适的结构比例为：玻璃相 20%～30%、晶相 30%～40%、气相30%～40%，以保证良好的渗水性和足够的强度。使用渗水砖遇到

的最大的问题是，各种灰尘和污垢会随着水分一起渗入砖的气隙内而堵塞毛细孔，影响渗水功能。应解决清洗问题。另外，陶瓷渗水砖的抗冻性差，不宜在较寒冷地区使用。

④ 陶瓷调湿砖　具有调节室内环境湿度功能的一种陶瓷砖。当室内湿度过高时，砖的细微小孔会吸收水分，湿度下降时再把水分缓慢挥发出来，达到有效调节室内湿度和温度的作用。

(2) 抗静电陶瓷砖

具有导电功能的一种陶瓷砖。通过在陶瓷原料中加入导电材料使制品在常温下具有导电性能。在计算机房或其他带电机房内，人的运动、动作会产生静电，静电聚集到一定程度会产生放电，引发安全事故。铺贴在墙壁和地面的导电陶瓷砖会随时将电荷传入地下，可保证机房安全。

(3) 蓄光陶瓷砖

具有蓄光功能的一种陶瓷砖。通过在陶瓷原料中加入蓄光材料而制成。蓄光材料是一种当光源照射会吸收光能、光源撤去后在一定时间内能自发光的材料。蓄光陶瓷砖的特点是耐高温、抗湿、抗冻、抗老化、耐候、无毒、无放射性、化学性能稳定、可反复使用等，可广泛用作路标或各种指示牌。蓄光陶瓷砖使用的蓄光材料为稀土铝酸盐，蓄光性能为 D_{65} 光源照射 10 min，初始发光强度为 12 200 mcd/m^2，余辉时间 8h，或初始发光强度为 69 200 mcd/m^2，余辉时间超过 10 h。

(4) 抗菌陶瓷

具有抗菌功能的一种陶瓷。通过在陶瓷釉中添加抗菌剂或在陶瓷釉面上涂覆抗菌层而制成。常用的抗菌剂有 TiO_2、含银离子的氧化物或化合物等。抗菌陶瓷的表面会形成离子隔离层，减少或消除了吞纳污垢的空隙，不易吸污且易清除。

(5) 弧形砖

一种呈弧形形状的陶瓷砖。通过大规格瓷质砖的再加工而制成。用于圆形柱体表面的铺贴，可代替石材。

(6) 环保型陶瓷砖

① 陶瓷废渣砖　利用陶瓷厂自身产生的废渣、粉尘、沉淀池淤泥、废品等作主要原料而生产的陶瓷砖。既可消纳废渣、减少排放，也可减小矿产资源的消耗。

② 环保再生砖　用可循环再生的建筑废料生产的一种环保型陶瓷砖。在再生建筑废料中加入光合催化剂和其他添加剂而制成。可吸收空气中的污染物如汽车排出的废气等。

③ 污泥生态砖　用城市下水道的污泥为主要原料而制成的一种陶瓷砖。配方中污泥用量为 10%～30%。不仅处理了污泥，且把有毒重金属封存于制品中防止再次污染，也杀死了有害细菌。

1.4　如何选择陶瓷墙地砖

(1) 各类陶瓷砖的使用特点

1) 陶质砖　吸水率 $E>10\%$，坯体较薄，吸水率大，尺寸规格准确，花色品种丰富，但抗冻性、强度、吸湿膨胀等性能较差。主要用于室内墙面的铺贴，不宜用于地面、室外、游泳池、水槽壁等的铺贴。

2) 炻质类砖　吸水率 $0.5\%<E\leqslant 10\%$。随着吸水率的减少，砖的强度、抗冻性、吸湿膨胀、无釉砖的耐磨性等性能均有所提高。吸水率 $0.5\%<E\leqslant 3\%$ 的砖适宜用于寒冷地区室外墙面、地面的铺贴。吸水率 $3\%<E\leqslant 6\%$ 的砖适宜不太寒冷地区的室内、外墙、地面等的铺贴。室内墙面、地面均可使用炻质类砖铺贴。

3) 瓷质砖　吸水率 $E\leqslant 0.5\%$。性能优良，适宜任何地方的墙面和地面的铺贴。强度高、耐磨性好，特别适宜人员流动较大的公共场所的地面铺贴。因吸水率小，作为铺墙材料时，必须采用专用粘接剂或其他机械方式进行铺贴。

(2) 如何选择陶瓷砖

介绍陶瓷砖内在性能的选择，并未考虑美学因素。

1) 寒冷地区选择吸水率≤3%的砖，不太寒冷地区选择吸水率≤6%的砖。

2) 潮湿地区选择吸水率≤3%的砖。

3) 铺地选择强度高的瓷质砖或炻质类砖。

4) 铺地砖应考虑防滑因素，我国目前无强制性要求，但国际上已有要求。

5) 用有釉砖铺地时的耐磨性应参考下列要求。

不同耐磨等级的有釉地砖适合的使用场合如下。

① 0 级　不适合铺贴地面。

② 1 级　适用于柔软的鞋袜或不带有划痕灰尘的光脚使用的地面（例如，没有直接通向室外通道的卫生间或卧室使用的地面）。

③ 2 级　适用于柔软的鞋袜或普通鞋袜使用的地面。大多数情况下，偶尔有少量划痕灰尘（例如，家中起居室，但不包括厨房、入口处和其他有较多人流来往的房间）也可。不能用于特殊的鞋袜，例如带平头钉的鞋子等。

④ 3 级　适用平常的鞋袜、带有少量划痕灰尘的地面（例如，家庭的厨房、客厅、走廊、阳台和平台等）。不能用于特殊鞋袜，例如带平头钉的鞋子。

⑤ 4 级　适用于有划痕灰尘、有规律来往行人的地面。使用条件比 3 级的砖恶劣（例如入口处、饭店的厨房、旅店、展览馆和商店等）的场所。

⑥ 5 级　适用于行人来往很多并能经受划痕灰尘的公共场所地面（例如，商务中心、机场大厅、旅馆门厅、公共过道和工业应用场所等）。

6) 若把陶瓷砖直接铺贴在不合适的老化混凝土底层上时，砖的湿膨胀系数最好不大于 0.06%。

2　卫生陶瓷

卫生陶瓷是指用于卫生设施的有釉陶瓷制品，是人们生活中每天都离不开的设施。既有实用性，又有装饰性。作为卫生间的重要组件，档次的高低和配套的优劣很大程度上决定了卫生间的档次水平。随着国家经济的发展和人民生活水平的提高，越来越受到人们的重视。

2.1　卫生陶瓷的分类

瓷质卫生陶瓷的分类见表 4.2-25。

表 4.2-25　瓷质卫生陶瓷产品分类表

种类	类型	结构	安装方式	排污方向	按用水量分	按用途分
坐便器	挂箱式，坐箱式，连体式，冲洗阀式	冲落式，虹吸式，喷射虹吸式，旋涡虹吸式	落地式，壁挂式	下排式，后排式	普通型节水型	成人型，幼儿型，残疾/老人，专用型
洗面器	—	—	台式，立柱式，壁挂式	—	—	—
小便器	—	冲落式，虹吸式	落地式，壁挂式	—	普通型，节水型	—
蹲便器	挂箱式，冲洗阀式	—		—	普通型，节水型	成人型，幼儿型

续表 4.2-25

种类	类型	结构	安装方式	排污方向	按用水量分	按用途分
净身器	—	—	落地式，壁挂式	—	—	—
洗涤槽	—	—	台式，壁挂式	—	—	家庭用，公共场所用
水箱	高水箱，低水箱	—	壁挂式，坐箱式，隐藏式	—	—	—
小件卫生陶瓷	皂盒，纸盒等	—		—	—	—

陶质卫生陶瓷一般为大尺寸制品，分类见表 4.2-26。

表 4.2-26 陶质卫生陶瓷产品分类表

种类	类型	安装方式
洗面器	—	台式，立柱式，壁挂式
不带存水弯小便器	—	落地式，壁挂式
净身器	—	落地式，壁挂式
洗涤槽	家庭用，公共场所用	台式，壁挂式
水箱	高水箱，低水箱	壁挂式，坐箱式，隐藏式
浴缸、淋浴盆	—	—
小件卫生陶瓷	皂盒等	—

2.2 卫生陶瓷的结构与组成

2.2.1 卫生陶瓷坯体组成

(1) 坯体材质

卫生陶瓷坯体有三种不同的材质类型。

1) 瓷质　吸水率不大于 0.5%。2004 年修订的卫生陶瓷标准中，大多数卫生陶瓷属于此类。

2) 炻瓷质　吸水率 0.5% ~ 3%。1987 年实施的卫生陶瓷国家标准，允许产品的吸水率平均值不大于 3%，1999 年修订为允许产品的吸水率平均值不大于 1%，均存在属炻瓷质的卫生陶瓷，2004 年国标修改后，我国此类产品将趋消失。

3) 精陶质　吸水率 8% ~ 15%。对于淋浴盆、带台面的洗面器、双连洗面器、直排式立式小便器等大规格卫生陶瓷制品，为了降低制造难度，减小产品烧成中易出现的变形，坯体采用精陶质，包括精烧耐火黏土质精陶和耐火黏土质精陶。

(2) 坯体化学组成

卫生陶瓷属于长石质瓷，其化学组成在 K_2O-Al_2O_3-SiO_2 三元系统相图上的分布情况如图 4.2-7 所示。

大体其组成点落在 SiO_2-$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$-$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 三角形区域内，并分布在莫来石（*M*）与最低共熔点（*E*）的连线上和连线两侧。组成点靠近 *M* 点时烧成温度高，当靠近 *E* 点时，烧成温度降低。日用陶瓷的坯体组成点与卫生瓷相仿，但卫生陶瓷组成点更靠近 *E* 点。

当代卫生陶瓷主要是瓷质和炻瓷质，其坯体的化学组成范围如下。

SiO_2：64% ~ 73%；Al_2O_3：20% ~ 28%；R_2O + RO：5% ~ 8%；（其中：$K_2O + Na_2O$ 不小于 3%）。

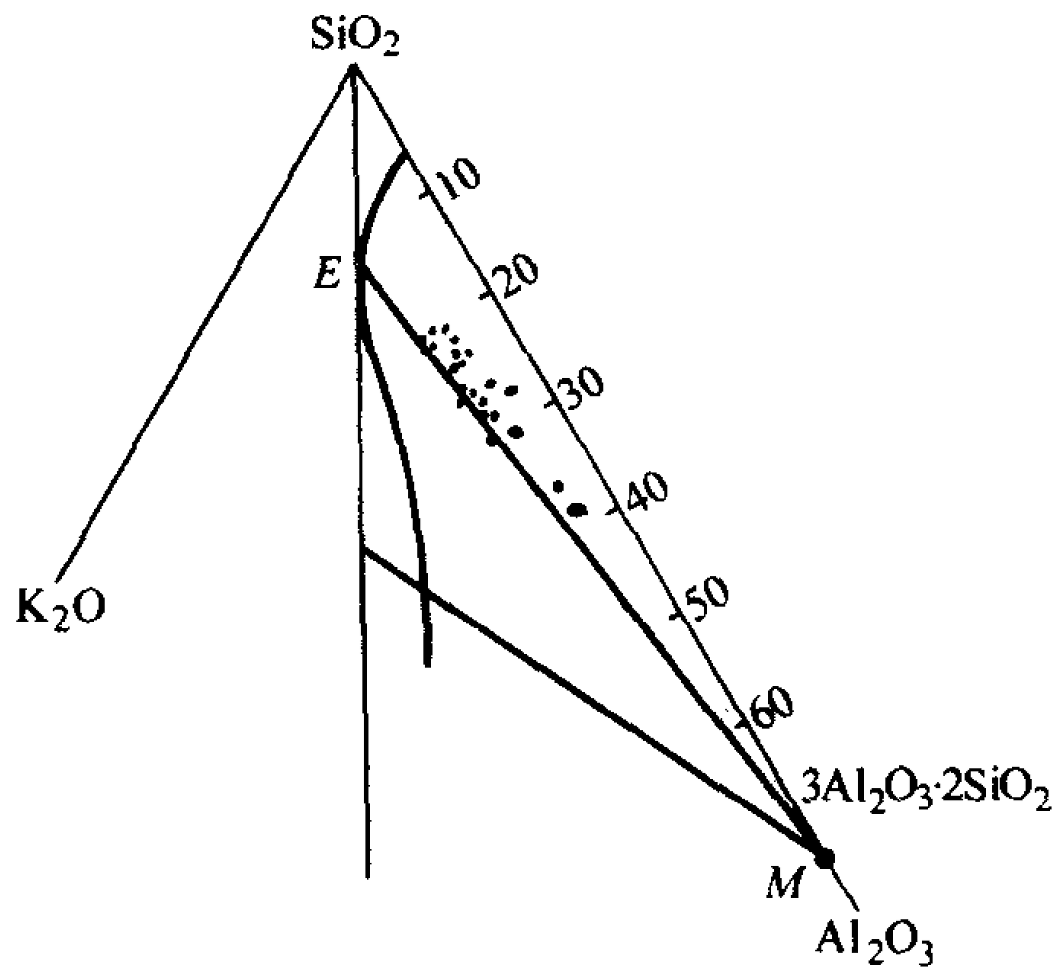


图 4.2-7 卫生陶瓷坯体组成

国内外卫生陶瓷坯体典型化学组成见表 4.2-27。

表 4.2-27 国内外卫生陶瓷坯料典型化学组成（质量分数）

%

编号	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	灼减量
1	64.80	20.6	0.3	—	0.62	0.67	2.67	0.84	8.86
2	63.94	24.56	0.44	0.28	0.40	0.39	2.27	0.48	7.05
3	67.46	21.50	0.41	0.65	0.06	0.70	1.84	0.53	6.78
4	59.65	26.01	0.39	—	—	1.01	2.91		9.24
5	65.86	21.90	0.43	—	0.43	0.65	3.67		6.84
6	72.74	17.65	0.25	—	0.46	0.38	3.93		5.01
7	64.22	23.31	0.51	0.32	0.33	0.81	2.22	2.71	7.51
8	63.88	22.03	0.70	0.34	1.57	1.22	2.01	0.96	7
9	62.43	25.61	0.42	0.38	0.89	0.23	2.32	0.51	7.41
10	63.33	24.14	0.88	0.58	0.53	0.16	4.04		6.34
11	68.90	19.80	0.84	0.13	0.47	0.99	2.84	1.43	5.03
12	70.50	20.61	0.89	0.37	1.24	1.24	1.07	4.27	
13	59.36	26.22	0.44	0.06	1.57	1.22	2.01	0.96	6.20
14	65.10	22.80	0.35	0.74	0.67	0.13	1.98	2.25	6.21

注：1 ~ 11 为国内部分卫生陶瓷坯体化学组成；12 ~ 14 为国外部分卫生陶瓷坯体化学组成。

(3) 坯体矿物组成

传统三元组分白陶由高岭土、长石、石英构成，各种瓷的矿物组成范围如图 4.2-8 所示。卫生陶瓷在其中的硬质瓷、半瓷和精陶的相应区域。

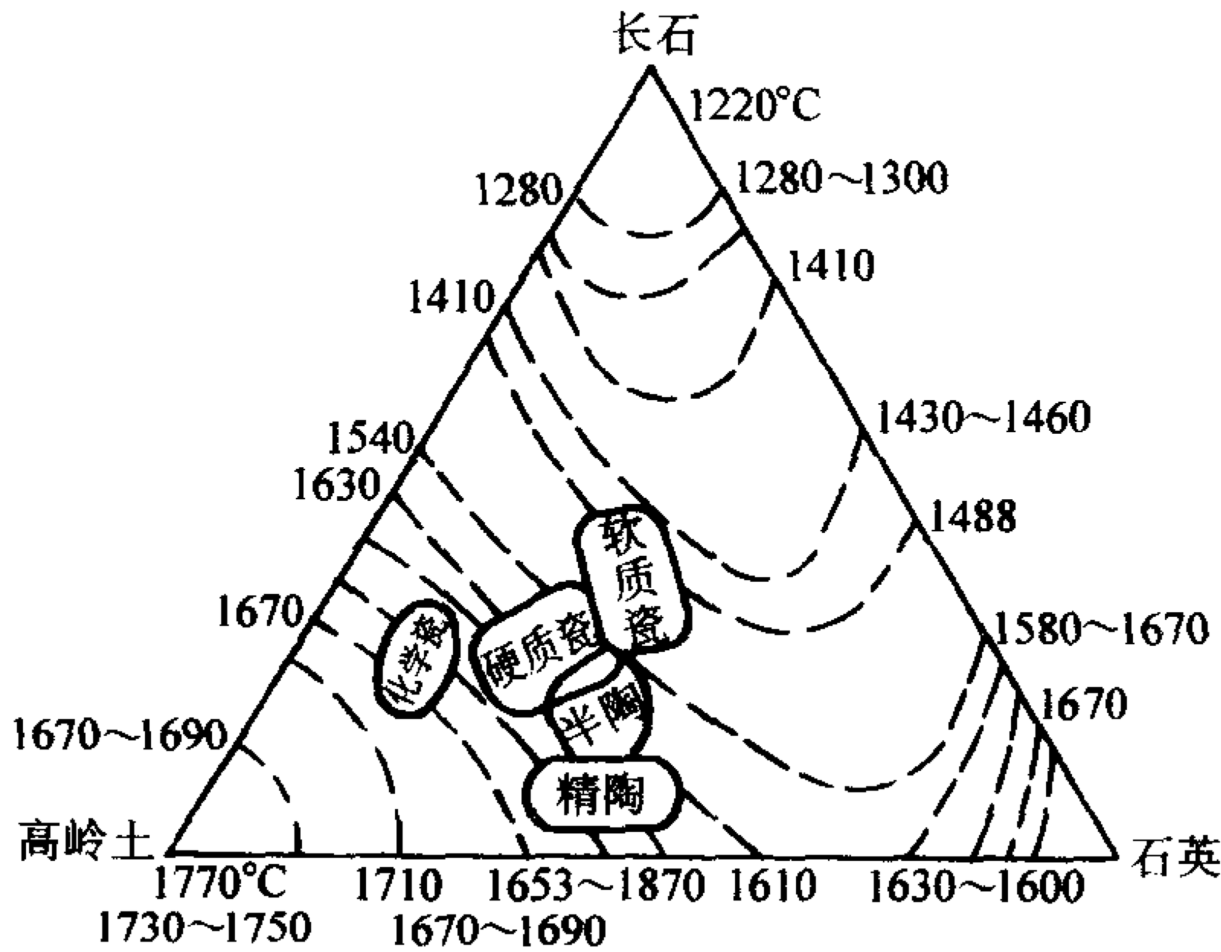


图 4.2-8 传统长石质瓷的矿物组成

现代卫生陶瓷矿物组成如表4.2-28所示。

表4.2-28 现代卫生陶瓷矿物组成

坯体类型	组成（质量分数）/%			
	黏土物质	石英	长石	碱土熔剂矿物
炻瓷质	50～55	20～30	15～25	约1
瓷质	40～50	25～35	20～30	约1
精陶	40～50	30～40	10～15	约1

（4）坯体组成

卫生陶瓷坯体相组成见表4.2-29。

表4.2-29 卫生陶瓷坯体相组成

坯体类型	组成（质量分数）/%		
	玻璃相	莫来石	石英加方石英
炻瓷质	25～45	15～35	25～50
瓷质	40～55	15～25	20～35

与日用瓷比较，可以明显看出卫生陶瓷中玻璃相较少（日用瓷一般在50%～75%），而石英和莫来石含量有较大提高，这是由于卫生陶瓷体形较大，结构复杂，对强度要求较高，必须要有较多的石英骨架，才能抵抗烧成时的高温变形。与日用瓷比，卫生陶瓷对于透明度没有过高的要求，玻璃相可以少些。

（5）坯体组成中的其他成分

在与日用陶瓷坯化学组成相近的情况下，卫生陶瓷的烧成温度已较低，为了节能，低温快烧是技术发展趋势。为了在更低温度下获得较好的烧结效果，引入卫生陶瓷坯料中的熔剂种类增多。除长石外，还引入其他矿化剂，如碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、白云石、透辉石、硅灰石、滑石、萤石、磷灰石、霞石正长岩、含锂化合物、珍珠岩和天然玻璃态矿物，甚至引入人工合成的高温熔块。这些成分有时不仅可以降低烧成温度，还可以改善快烧性能和烧成坯体的性能，因此卫生陶瓷坯料组成往往还含1%～4%其他熔剂性氧化物。

2.2.2 卫生陶瓷釉的组成

（1）卫生陶瓷釉的组成特点

1）釉的基本化学特征 釉在化学组成上与玻璃相近，如图4.2-9所示。各种瓷釉的成分落在一条直线上，其位置与玻璃相近，但在玻璃线上方。这是因为瓷釉对线胀系数有严格要求（要求小于坯的线胀系数），一般比玻璃的线胀系数要小，因此从化学成分上更富（$SiO_2+Al_2O_3+B_2O_3$）。瓷釉线一端在（$K_2O+Na_2O+Li_2O$）10%处。玻璃中K_2O+Na_2O含量一般在20%，而瓷釉中K_2O+Na_2O含量在10%以下。故瓷釉线在玻璃线上方。按化学成分，卫生瓷釉的组成点在瓷釉线的下部。卫生陶瓷釉典型的化学组成见表4.2-30。

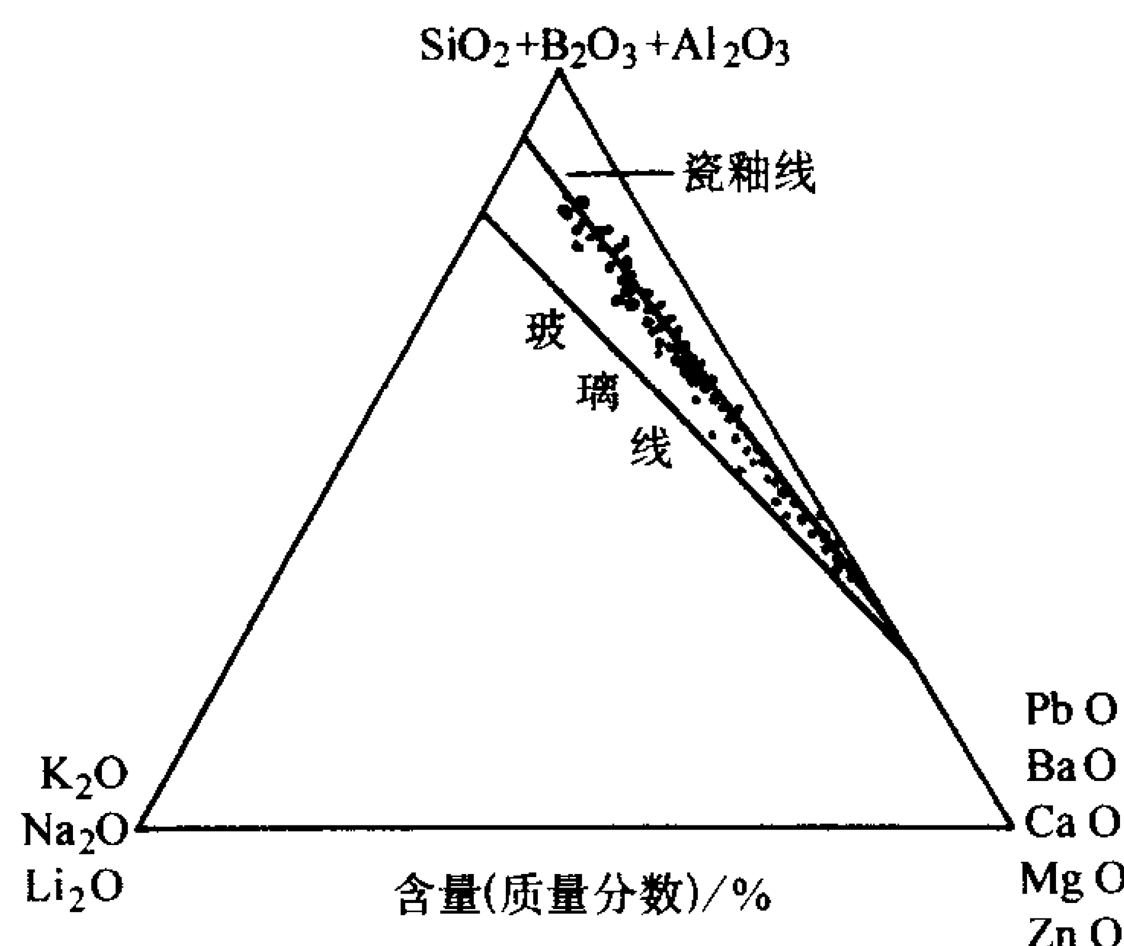


图4.2-9 卫生陶瓷釉化学成分的三元分布

表4.2-30 卫生陶瓷釉化学组成（质量分数） %

种类	灼减量（I.L）	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	ZnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	F	Li_2O	ZrO_2	备注
透明釉	9.89	61.76	12.79	0.21	—	9.61	0.21		4.53	1.35					1 250～1 320℃
透明釉	7.96	60.68	13.05	0.21		7.28	2.85		6.92	1.08					1 230～1 300℃
磷锆釉		55.23	10.65	0.21	0.15	9.40	1.98	4.31	5.44		1.74	0.12		10.38	1 250～1 280℃
含锂锆釉		57.58	12.04	0.22	0.22	9.51	2.40	4.80	5.96				0.14	7.56	1 180～1 220℃
低铝锆釉（英）		60.11	4.86	0.20	0.02	12.58	2.47	3.78	2.97					13.40	1 220～1 240℃
高温锆釉	6.20	56.38	8.78	0.17		6.36	1.08	6.74	4.60	0.80				8.29	1 260～1 280℃

2）卫生陶瓷釉广泛引入乳浊剂 由于卫生陶瓷坯体含着色氧化物较多。为提高釉的白度或色釉的鲜艳度，现在所有的白釉和大部分色釉都加入乳浊剂。常用的乳浊剂有：SnO_2、$ZrSiO_4$、TiO_2。乳浊成分主要以结晶相或不混溶液相浮在釉玻璃中，构成第二相，进一步增加了釉玻璃的非均质性。

3）使用合成的高温陶瓷色料。这些色料固相粒子全部以原始色料粒子的形态存在，均匀分散在釉玻璃中。

4）釉浆中含有多种添加剂。这些添加剂用于改善釉浆性能，使卫生陶瓷釉层上得厚、平、牢固。常用的添加剂种类有：解凝剂、黏结剂、保水剂，间或还加入防腐剂、消泡剂。

（2）卫生陶瓷釉的类型

卫生陶瓷釉可按下述方法分类。

1）按外观形态可分为透明釉、乳白釉、颜色釉（是透明釉或乳浊釉中加入高温陶瓷色料呈现规定色彩的光泽釉）和艺术釉（无光釉、结晶釉等）四类。现使用最广泛的是乳白釉和颜色釉，艺术釉在发展之中，目前用得还较少，透明釉已基本不用。

2）按釉的制备方法可分为生料釉、部分熔块釉，卫生陶瓷一般是生料釉，现在为了改善釉的质量和降低釉的成熟温度，倾向于在釉方中引入30%以下高熔点熔块。

3）按色料的不同分为无锌釉、含锌釉、无锌高钙釉等。无锌釉是制造含Cr-Sn系、Cr-Si系、Fe-Cr-Co-Ni系等色料的色釉。含锌釉是制造含锌的各种棕色系列色料的色釉。无锌高钙釉是制造含钙榍石型色料的色釉。

4）乳浊釉按乳浊剂的不同可分为锆釉、钙釉、钛釉、氟化物乳浊釉、磷酸盐乳浊釉等，现最常用的是锆釉，高档卫生瓷有用锡釉的。

5）按使用功能，除传统的装饰功能釉外，近几年又出现了抗菌釉和保洁釉。

抗菌釉是在釉中引进银或铜、锌等其金属离子具有较强杀菌功能的抗菌剂；或引入TiO_2、ZnO、SnO_2、WO_3等在紫外光线照射下产生杀菌作用的光能媒系抗菌剂；有的在抗菌釉中引进稀土元素，用来激活银或（和）光能媒系抗菌剂，从而增强抗菌性能。如引入纳米级稀土原料，组成纳米复合抗菌釉，能产生很高的抗菌效果，还具有产生负离子的功能，使洁具附近空气负离子浓度增加。

保洁釉有三种。第一种是与抗菌相联系，即抗菌釉的杀菌作用，使卫生洁具表面不能孳生黑霉斑菌而产生的保洁功能。第二种是调整釉料的组成与粒度，使釉料高温黏度适当，产生的釉层结构致密、高度细腻平滑，不会因存在针孔、凹坑而使制品吸附污渍或形成尿垢，从而具有保洁功能。有的釉使用纳米级原料，形成超平滑、高光洁、不吸污、易清洁的纳米自洁釉面。第三种是在卫生瓷使用面上涂纳米材料，经烘烤后形成高度平滑憎水的纳米涂层，不易挂污，一冲即净，产品称为纳米易洁陶瓷。

2.3 卫生陶瓷的技术要求与测试方法

2.3.1 卫生陶瓷的规格尺寸

（1）重要尺寸

卫生陶瓷产品应符合以下所规定的尺寸要求。

1）坐便器排污口安装距　下排式坐便器排污口安装距分为200 mm、300 mm和400 mm三种；后排式坐便器排污口安装距分为100 mm、180 mm两种，特殊情况可按合同要求。

2）坐便器和蹲便器排污口最大外径　下排式坐便器和带存水弯蹲便器排污口最大外径不大于100 mm；后排式坐便器和不带存水弯蹲便器排污口最大外径不大于107 mm。

3）水封深度　所有带整体存水弯卫生洁具的水封深度不得小于50 mm。

4）坐便器水封表面面积　安装在水平面的坐便器水封表面面积应不小于100 mm×85 mm。

5）冲洗阀式坐便器进水口和小便器进水口中心至完成墙的距离不小于60 mm。

6）坐便器和小便器水道最小过球直径　大便器水道至少能通过直径为41 mm的固体球；小便器水道至少能通过直径为19 mm的固体球。

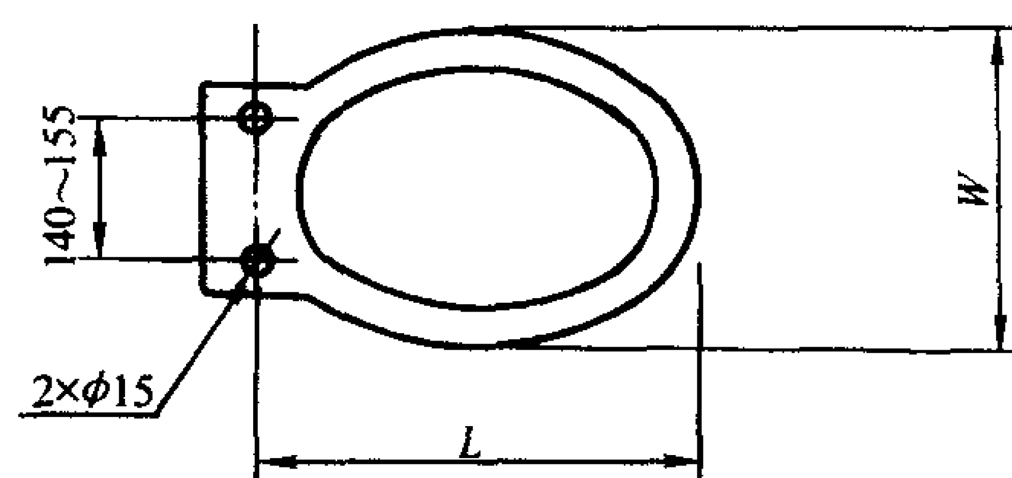
7）坐便器与坐圈和盖板的装配尺寸应符合图4.2-10。本条不包括生产厂提供的专用产品。

8）洗面器和净身器的供水孔和排水孔应符合图4.2-11所示尺寸。

9）水箱进水孔直径为25 mm或29 mm，排水孔直径为65 mm或81 mm。

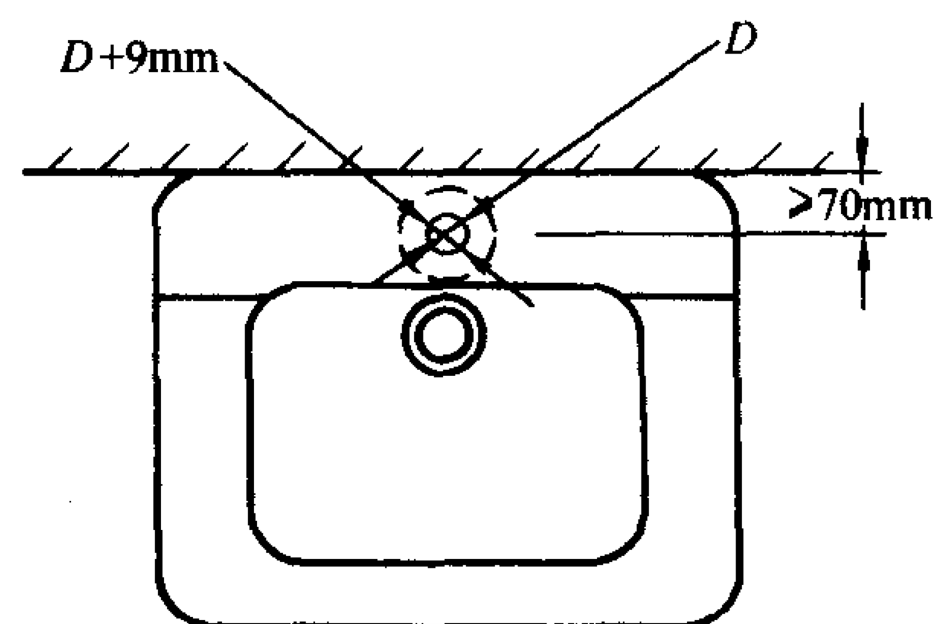
10）淋浴盆、浴缸排水口直径为60 mm，特殊情况可按合同要求。

11）壁挂式坐便器安装螺栓孔间距应符合图4.2-12所示。壁挂式坐便器的所有安装螺栓孔直径应为20～26 mm，或为加长型螺栓孔。

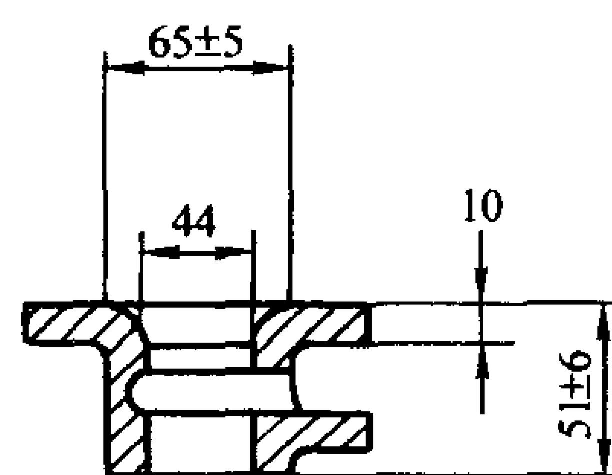


项　目	L/mm	W/mm
成人普通型	420	355
成人加长型	470	355
儿童型	380	280

图4.2-10　坐便器盖板装配尺寸

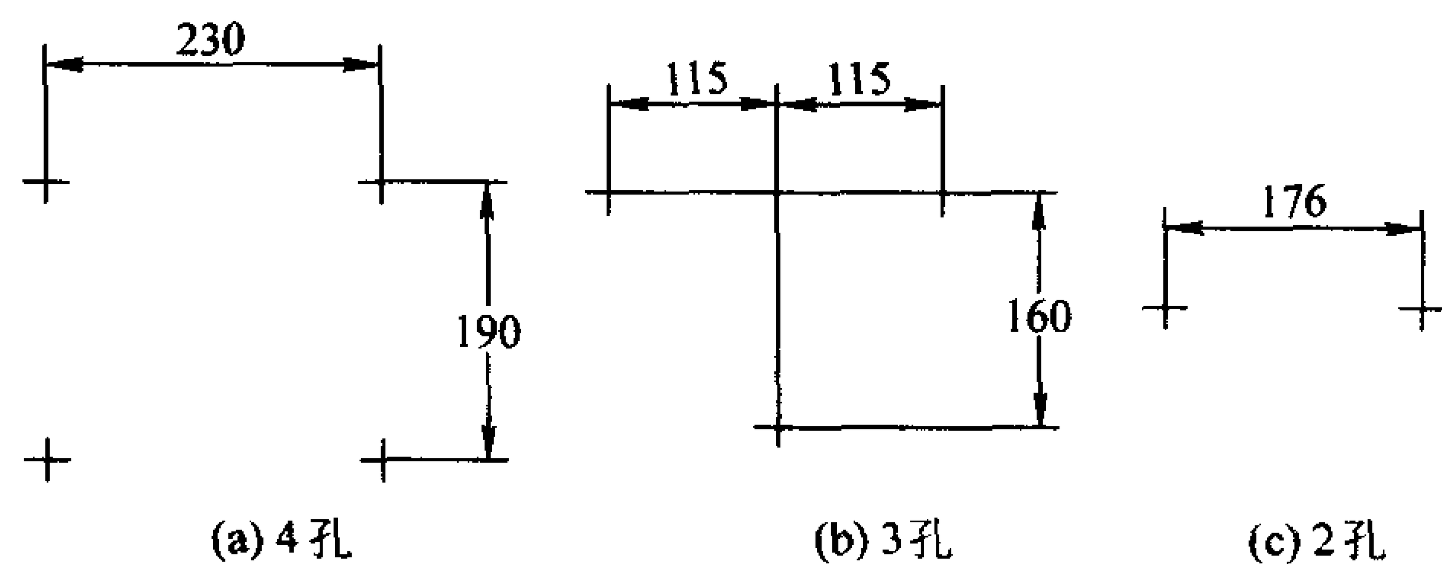


(a) 进水口



(b) 排水口

图4.2-11　洗面器和净身器进水孔和排水孔尺寸



(a) 4孔　(b) 3孔　(c) 2孔

图4.2-12　壁挂式坐便器安装螺栓孔间距

12）坯体厚度　卫生陶瓷任何部位的坯体厚度应不小于6 mm。

（2）推荐尺寸

除（1）中规定尺寸外，产品的其他尺寸作为推荐尺寸，应符合生产企业自行设计的要求。允许偏差应符合表4.2-31规定。

2.3.2 卫生陶瓷的尺寸允许偏差

（1）尺寸允许偏差

卫生陶瓷的尺寸允许偏差必须符合表4.2-31的规定。

（2）尺寸检验方法

尺寸检验在由水平工作平面和垂直工作平面组合而成的检测工作台上进行。使用分度值为1 mm的钢直尺、钢卷尺，精度为1°的直角尺，分度值为0.02 mm的游标卡尺，分度值为0.5 mm的塞尺和分度值为1 mm的水封尺，带尺锥台及锥台以及类似功能的测量器具，按GB 6952规定的方法进行测量。

表 4.2-31 尺寸允许偏差

尺寸类型	单位	尺寸范围	允许偏差
外形尺寸	mm	—	规格尺寸×±3%
孔眼直径	mm	$\phi<15$ $15\le\phi\le30$ $30<\phi\le80$ $\phi>80$	+2 ±2 ±3 ±5
孔眼圆度	mm	$\phi<40$ $40\le\phi\le70$ $70<\phi\le100$ $\phi>100$	2 2 4 5
孔眼中心距	mm	≤100 >100	±3 规格尺寸×±3%
孔眼距产品中心线偏移	mm	≤100 >100	3 规格尺寸×3%
孔眼距边	mm	≤300 >300	±9 规格尺寸×±3%
安装孔平面度	mm	—	2
排污口安装距	mm	—	±9

2.3.3 卫生陶瓷的外观质量

(1) 釉面

除安装面及标准所述的特殊面外，所有裸露表面和坐便器的排污管道内壁都应有釉层覆盖，釉面必须与陶瓷坯体完全结合。

(2) 外观缺陷

按 GB 6952 标准规定，对产品的洗净面、可见面、其他区域（安装面和隐蔽面）进行划分，并对缺陷名称给予定义。外观缺陷允许范围应符合表 4.2-32 规定。

表 4.2-32 卫生陶瓷外观缺陷最大允许范围

缺陷名称	单位	洗净面	可见面		其他区域
			A面	B面	
开裂、坯裂	mm	不允许			不影响使用的允许修补
釉裂、熔洞	mm	不允许			—
大包、大花斑、色斑	个	不允许			—
棕眼	个	总数2	总数2	2；总数5	—
小包、小花斑	个	总数2	总数2	2；总数6	—
釉泡、斑点	个	1；总数2	2；总数4	2；总数4	—
波纹	mm^2	≤2 600			—
缩釉、缺釉	mm^2	不允许		4 mm^2 以下1个	—
磕碰	mm^2	不允许			20 mm^2 以下2个
釉缕、橘釉、釉粘、坯粉、落脏、剥边、烟熏、麻面	—	不允许			—

注：1. 数字前无文字或符号时，表示一个标准面允许的缺陷数。
2. 其他面除表中注明外，允许有不影响使用的缺陷。
3. 0.5 mm 以下的不密集棕眼可不计。

(3) 色差

一件产品或配套产品之间应无明显色差。

(4) 外观质量检验方法

1) 釉面和外观缺陷 在产品表面的漫射光线至少为 1 100 lx 的光照条件下，距产品约 0.6 m 处目测检查釉面和外观缺陷，检查时应将产品翻转观察各检查面。

2) 色差 在产品表面的漫射光线至少为 1 100 lx 的光照条件下，距产品约 2 m 处，对水平放置的一件产品或集中水平放置的一套产品目测检查是否有明显色差。

2.3.4 最大允许变形

(1) 变形数

卫生陶瓷的最大允许变形数必须符合表 4.2-33 的规定。

表 4.2-33 最大允许变形 mm

产品名称	安装面	表面	整体	边缘
坐便器	3	4	6	—
洗面器	3	6	20 mm/m 最大 12	4
小便器	5	20 mm/m，最大 12	20 mm/m，最大 12	—
蹲便器	6	5	8	4
净身器	3	4	6	—
洗涤槽	4	20 mm/m，最大 12	20 mm/m，最大 12	5
水箱	底3 墙8	4	5	4
浴缸	—	20 mm/m，最大 16	20 mm/m，最大 16	—
淋浴盆	—	20 mm/m，最大 12	20 mm/m，最大 12	—

注：形状为圆形或艺术造型的产品，边缘变形不作要求。

(2) 变形的测定方法

1) 测量用具 用精度为 1.0 mm 的钢直尺、直角尺、高度尺，精度为 0.1 mm 的塞尺或类似功能的量具和具有水平平面的测量工作台测量。

2) 变形部位及测量方法 各种产品的变形部位及测量方法列于表 4.2-34。

表 4.2-34 产品变形部位及测量方法

产品名称	变形名称	变形部位	测量方法
坐便器，净身器	安装面弯曲变形	底座平面、安装水箱口平面	平台法
	表面变形	坐圈平面	平台法
	整体变形	整体歪扭不平、坐圈倾斜	平台法

续表 4.2-34

产品名称	变形名称	变形部位	测量方法
洗面器	安装面弯曲变形	靠墙面、支架面、下水口的下平面	平台法、钢直尺法
	表面变形	洗面器以上的水平表面	钢直尺法
	整体变形	对角方向的歪扭	平台法、对角线法
	边缘弯曲变形	边缘侧面	钢直尺法
小便器	安装面弯曲变形	靠墙面和地面	平台法
	边缘弯曲变形	两侧面、前平面	钢直尺法、平台法
	整体变形	对角方向的歪扭	平台法、对角线法
蹲便器	安装面弯曲变形	靠地表面	平台法
	表面变形	上表面	钢直尺法、对角线法
	整体变形	整体及水圈平面歪扭	平台法、对角线法
	边缘弯曲变形	两侧边	钢直尺法
洗涤槽	安装面弯曲变形	底面、靠墙面和支架面	钢直尺法、平台法
	表面变形	水平上表面、侧面	钢直尺法、平台法
	整体变形	整体歪扭	对角线法、平台法
	边缘弯曲变形	水圈侧边和侧面	钢直尺法、平台法
水箱	安装面弯曲变形	靠墙面、底面	平台法、钢直尺法
	表面变形	正面和侧面	钢直尺法
	整体变形	整体歪扭	对角线法
	边缘弯曲变形	水箱上口、箱盖安装面	钢直尺法
浴缸，淋浴盘	表面变形	底面和侧面	钢直尺法、平台法
	整体变形	整体歪扭	对角线法、平台法

注：1. 钢直尺法：用钢直尺的直边紧贴测量面，测量其最大缝隙。
2. 平台法：将产品的被测量面置于工作平台上，用塞尺测量上翘部分到平台垂直距离或用直角尺和钢直尺测量左右两边的高度差。
3. 对角线法：用钢直尺测量两对角线，求其尺寸差。

2.3.5 吸水率

瓷质卫生陶瓷产品的吸水率 $E \leqslant 0.5\%$，陶质卫生陶瓷的吸水率 $8.0\% \leqslant E < 15.0\%$。

由同一件产品的三个不同部位上敲取一面带釉或无釉的面积约为 3 200 mm²、厚度不大于 16 mm 的一组试样，每块试片的表面都应包含与窑具接触过的点，试样也可在相同品种的破损产品上敲取。

将试样置于 (110±5)℃的烘箱内烘至恒重（m_0），即两次连续称量之差小于 0.1%，称量精确至 0.01 g。将已恒重试样竖放在盛有蒸馏水的煮沸容器内，且使试样与加热容器底部及试样之间互不接触，试验过程中应保持水面高出试样 50 mm。加热至沸并保持 2 h 后停止加热。在原蒸馏水中浸泡 20 h。取出试样，用拧干的湿毛巾擦干试样表面的附着水后，立刻称量每块试样的质量（m_1）。

试样的吸水率按下式计算：

$$E = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \qquad (4.2\text{-}17)$$

式中，E 为试样吸水率，%；m_1 为吸水饱和后的试样质量，g；m_0 为干燥试样的质量，g。

2.3.6 抗裂性

试样经抗裂试验应无釉裂和无坯裂。

抗龟裂试验方法：在一件产品的不同部位敲取面积不小于 3 200 mm²、厚度不超过 16 mm、一面有釉的三块无裂试样，浸入无水氯化钙和水质量相等的溶液中，且使试样与容器底部互不接触，在 (110±5)℃的温度下煮沸 90 min 后，迅速取出试样并放入2～3℃的冰水中急冷 5 min，然后将试样放入加 2 倍体积水的墨水溶液中浸泡 2 h 后查裂并记录。

2.3.7 功能要求

(1) 便器功能要求

1) 便器用水量　应符合表 4.2-35 规定。坐便器和蹲便器在中高试验压力下，用水量不得超过规定值 1.5 L。双档坐便器的小档排水量不得大于大档排水量的 70%。

表 4.2-35 便器用水量　　L

产品类型		冲洗用水量
坐便器	普通型（双档）	9
	节水型（双档）	6
蹲便器	普通型	11
	节水型	8
小便器	普通型	5
	节水型	3

2) 坐便器冲洗功能

① 洗净功能　按 2.3.8 节 (3) 条 1) 款规定进行墨线试验，每次冲洗后，残留墨线的总长度不大于 50 mm，且每一段残留墨线长度不大于 13 mm。

② 固体物排放功能　球排放：按 2.3.8 节 (3) 条 2) 款进行球排放试验，连续三次球排放试验，三次冲出排污口平均数应不少于 85 个。

颗粒排放：按 2.3.8 节 (3) 条 3) 款进行颗粒排放试验，连续三次试验，坐便器存水弯中存留的可见聚乙烯颗粒三次平均数不大于 125 个 (5%)。可见尼龙球三次平均数不多于 5 个。

③ 污水置换功能　按 2.3.8 节 (3) 条 4) 款进行污水置换试验，稀释率应不低于 100。对于双档式冲水坐便器，还应进行小档冲水的污水置换试验，稀释率应不低于 17。

④ 水封回复功能　按 2.3.8 节 (3) 条 5) 款试验，水封回复应不小于 50 mm。

⑤ 排水管道输送特性　节水型坐便器按 2.3.8 节 (3) 条 6) 款进行管道输送特性试验，球的平均传输距离不小于 12 m。

⑥ 防溅污性 按2.3.8节（3）条7）款进行防溅污性试验，不得有水溅到模板上，直径小于5 mm的溅射水滴或水雾不计。

3）小便器冲洗功能

① 洗净功能 按2.3.8节（4）条1）款规定进行墨线试验，每次冲洗后残留墨线的总长度不大于25 mm，且每一段残留墨线长度不大于13 mm。

② 污水置换功能 带存水弯的小便器按2.3.8节（4）条2）款进行污水置换试验，稀释率应不低于100%。

4）蹲便器冲洗功能

① 洗净功能 按2.3.8节（5）条1）款规定进行墨线试验，每次冲洗后不得有残留墨线痕迹。

② 排放功能 按2.3.8节（5）条2）款规定进行试验，测定三次，试体排出排污口总数应不少于9个。

③ 防溅污性 按2.3.8节（5）条3）款进行防溅污性试验，不得有水溅到模板上，直径小于5 mm的溅射水滴或水雾不计。

（2）洗面器、水槽和净身器溢流功能

设有溢流孔的洗面器、水槽和净身器按2.3.8节（6）条进行溢流试验，应保持5 min不溢流。

（3）耐荷重性

1）壁挂式坐便器和落地式坐便器应能承受2.2 kN的荷重。

2）洗面器应能承受1.1 kN的荷重。

3）小便器应能承受0.22 kN的荷重。

4）洗涤槽应能承受0.44 kN的荷重。

5）浴缸底面应能承受1.47 kN的荷重；侧面应能承受0.22 kN的荷重。

6）淋浴盆应能承受1.47 kN的荷重。

上述被测洁具应按2.3.8节（7）条规定进行测试后无变形或任何可见破损。

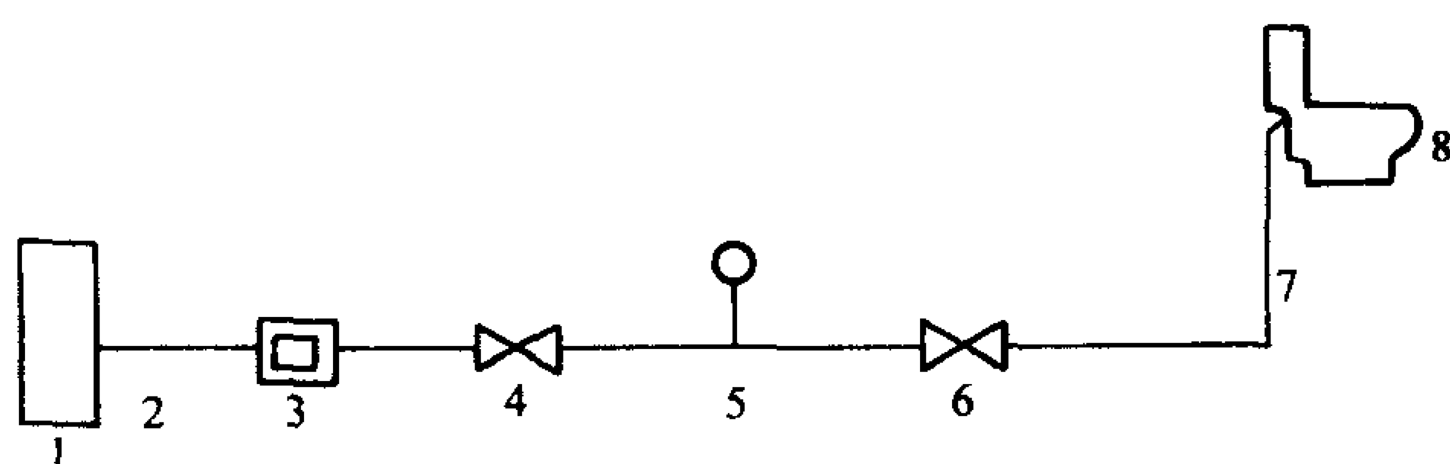
（4）坐便器冲洗噪声

坐便器冲洗噪声不超过55 dB。

2.3.8 功能试验

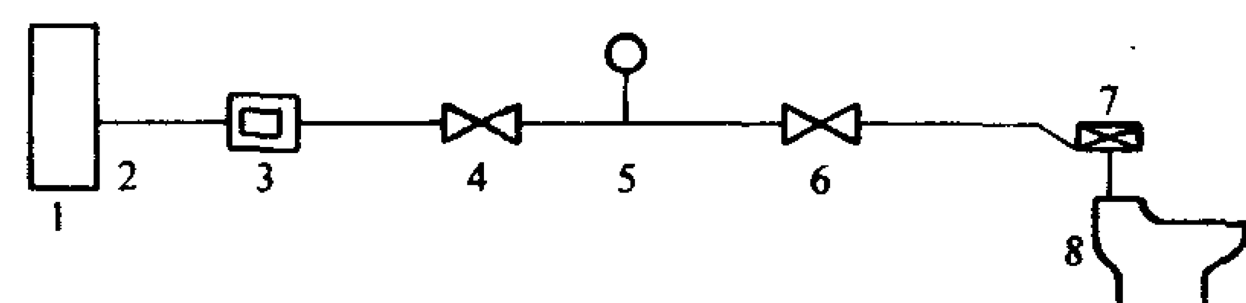
（1）试验装置

1）冲洗功能试验装置 具有满足试验要求的供水系统及水量、水压等参数监测系统，试验装置至少应满足图4.2-13的规定。



（a）用水箱便器冲洗功能实验装置系统示意图

1—供水系统（供水压力0.05～0.55 MPa，可调）；2—管路［直径不小于19 mm（3/4 in时）］；3—流量计；4—阀门［19 mm（3/4 in时）球阀或类似阀门］；5—测压装置（量程0～700 kPa）；6—阀门［19mm（3/4 in时）球阀，用于开关控制］；7—软管；8—测试坐便器



1—供水系统（供水压力0.14～0.05 MPa，可调）；2—管路［直径不小于38 mm（3/2 in）］；3—流量计；4—阀门；5—测压装置（量程0～700 kPa）；6—球阀；7—冲洗阀；8—坐便器

（b）用冲洗阀便器冲洗功能实验装置系统示意图

图4.2-13 便器冲洗功能试验装置

2）排水管道输送特性试验装置 按附图4.2-14的规定安装。其中与坐便器排污口连接的排水管道采用内径为100 mm的透明管，用90°弯管连接横管，排水横管的长度为18 m，顺流坡度为0.020，下排式坐便器排污口至横管中心的落差为200 mm。

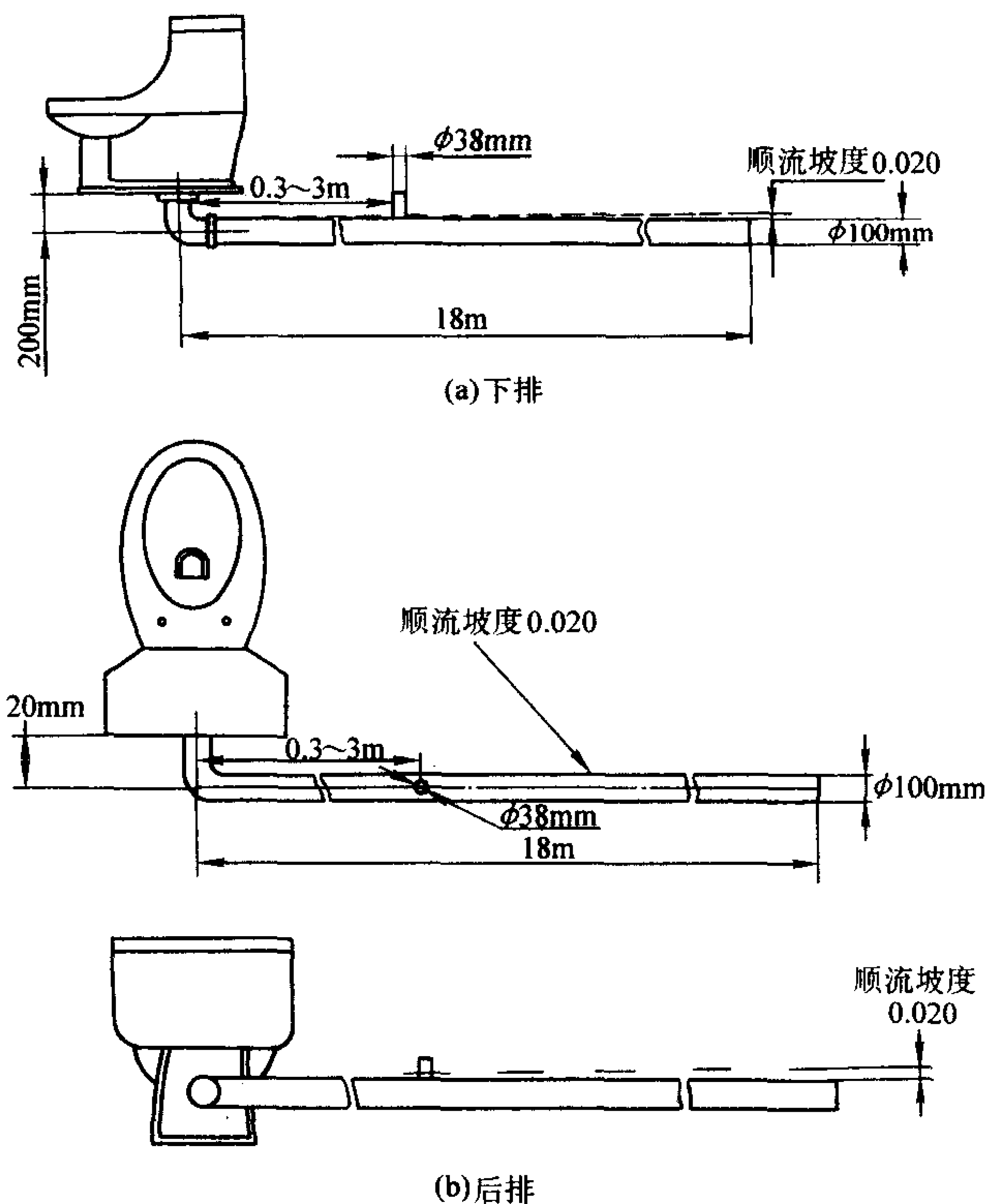


图4.2-14 排水管道输送特性试验装置

3）必须使用与该便器配套使用的冲水装置，并安装成使用状态进行试验。

4）坐便器排水管道输送特性试验应在符合2）规定的装置上进行，便器用水量和其他便器冲洗功能试验应在符合1）规定的装置上进行。

（2）便器用水量

1）试验压力 在表4.2-36规定的供水压力下测定便器用水量。

表4.2-36 便器用水量试验压力（静压力）

/MPa

便器类型	大便器		小便器
冲水装置	水箱（重力）式	压力式	冲洗阀
试验压力	0.14	0.24	0.18
	0.35		
	0.55		

2）测试步骤

① 将被测便器按本节（1）条要求安装在冲洗功能试验装置上，连接后各接口应无渗漏，清洁洗净面和存水弯，并冲水使便器水封充水至正常水位。

② 在表4.2-36规定的任一试验压力下按产品说明调节冲水装置至规定用水量，其中水箱（重力）式冲水装置应调至水箱水位标志线。

③ 按正常方式启动冲水装置，记录一次冲洗周期的用水量。连续测定三次。保持冲水装置此时的安装状态，按本节（2）条1）款规定调节试验压力，分别在各规定压力下连续测定三次，报告各试验压力下的算术平均值和总的算术平均值。

④ 若生产厂对产品有特殊要求，则按产品说明和包装上的明示压力进行测定。

(3) 坐便器冲洗功能

坐便器及冲水装置应保持在本节（2）所调节的试验状态下进行，防溅污性试验在本节（2）条1）款规定的最高试验压力下进行，其他冲洗功能试验在本节（2）1）规定的最低试验压力下进行。

1）墨线试验　将洗净面擦洗干净，在坐便器水圈下方25 mm处沿洗净面画一条细墨线，启动冲水装置。观察、测量残留在洗净面上墨线的各段长度并记录各段长度和各段长度之和。连续进行三次试验，报告三次测试的总长度平均值和单段长度最大值。

2）球排放试验　将100个直径为（19±0.4）mm、质量为（3.01±0.15）g的固体球轻轻投入坐便器中，启动冲水装置，检查并记录冲出便器排污口外的球数，连续进行三次，报告三次冲出的平均数。

3）颗粒试验　将65 g（大约2 500个）直径为（3.80±0.25）mm、厚度为（2.64±0.38）mm的圆柱状聚乙烯固体颗粒或100个直径为（6±0.25）mm、总质量在13～15 g之间的尼龙球放入便器存水弯中，启动冲水装置，记录首次冲洗后坐便器中的可见颗粒数和尼龙球数。进行三次试验，在每次试验之前，应将上次的颗粒冲净。以三次平均数为试验结果。

4）污水置换试验

① 染色液　用约80℃的自来水配制浓度为5 g/L的亚甲基蓝溶液。

② 标准液　在试验条件下将便器冲洗干净，完成正常进水周期后，将30 mL染色液倒入便器水封中，搅拌均匀，由水封水中取10 mL溶液至容器中，测定坐便器大档冲水时，加水稀释至1 000 mL（标准稀释率为100%），测定坐便器小档冲水时，加水稀释至170 mL（标准稀释率为17%），混均后移入比色管中作为标准液待用。

③ 冲洗数次，使便器中有色液全部排出，至水封中水为清水。将30 mL染色液倒入便器水封中，搅拌均匀，启动冲水装置冲水，冲水周期完成后，将便器内的稀释液装人与装标准液同样规格的比色管中，目测与标准液的色差：

若比标准液颜色深，则记录稀释率小于标准稀释率；

若与标准液颜色相同，则记录稀释率等于标准稀释率；

若比标准液颜色浅，则记录稀释率大于标准稀释率。

5）水封回复　若一次冲水周期完成后，排污口出现溢流，则表明水封完全回复，水封回复值与水封值相同；若无溢流出现，则用水封尺测量回复水封的深度，并记录水封回复值。

6）排水管道输送特性试验

① 试验介质为本节（3）条2）款规定的100个固体球。

② 将100个球放人便器中，启动冲水装置冲水，观察并记录球排出的位置。测定三次。

③ 试验记录　球在沿管道方向传送的位置分为八组进行记录，代表不同的传输距离。将18 m排水横管分为六组，由0～18 m每3 m为一组，残留在坐便器中的球为一组，冲出排水横管的球为一组。

④ 试验结果计算

加权传输距离＝每组的总球数×该组平均传输距离　(4.2-18)

所有球总传输距离＝加权传输距离之和　(4.2-19)

球的平均传输距离＝所有球总传输距离÷总球数　(4.2-20)

为便于理解，在表4.2-37中列出一例排水管道输送特性试验结果记录表。

表4.2-37　排水管道输送特性试验结果记录表

组别	第一次	第二次	第三次	每组总球数	平均传输距离/m	加权传输距离/m
坐便器内	5	2	7	14	0	0
0～3 m	14	22	15	51	1.5	76.5
3～6 m	8	9	6	23	4.5	103.5
6～9 m	5	2	4	11	7.5	82.5
9～12 m	2	0	3	5	10.5	52.5
12～15 m	5	8	2	15	13.5	202.5
15～18 m	9	12	7	28	16.5	462
排出管道	52	45	56	153	18	2 754
总球数	3×100＝300					
所有球总传输距离＝各加权传输距离之和（3 733.5 m）						
球的平均传输距离：12.4 m						

7）防溅污性试验　用三块厚度为10 mm的小垫块将一块500 mm×500 mm的透明模板支垫在坐便器坐圈上面，使其和坐圈上表面之间有10 mm的间隙。启动冲水装置冲水，观察并记录模板上直径大于5 mm的水滴数。测试5次，报告最大值。

(4) 小便器冲洗功能

小便器及冲水装置应保持在2.3.8节（2）条所调节的试验状态下，在2.3.8节（2）条1）款规定的最低试验压力下进行下列试验。

1）墨线试验　将洗净面擦洗干净，在小便器洗净面1/2处沿洗净面画一条细墨线，启动冲水装置。观察、测量残留在洗净面上墨线的各段长度并记录各段长度和各段长度之和。连续进行三次试验，报告三次测试的总长度平均值和单段长度最大值。

2）污水置换试验　同2.3.8节（3）条4）款。

(5) 蹲便器冲洗功能

蹲便器及冲水装置应保持在2.3.8节（2）条所调节的试验状态下进行下列试验。防溅污性试验在2.3.8节（2）条1）款规定的最高试验压力下进行，其他冲洗功能试验在2.3.8节（2）条1）款规定的最低试验压力下进行。无存水弯蹲便器进行功能试验时，应装配所配套的存水弯。

1）墨线试验　将洗净面擦洗干净，在蹲便器冲洗水圈下30 mm处画一条细墨线，启动冲水装置，观察、测量残留墨线长度并记录，连续测试三次，报告三次测试的残留墨线总长度平均值。

2）排放试验　按图4.2-15规定制备四个试体，将四个试体一次放到便器冲洗面上，立即冲水，观察并记录排出便器外的试体个数，测试三次，报告三次排出便器外的试体总数。

3）防溅污性试验　用三块厚度为25 mm的垫块将一块至少600 mm×500 mm的透明模板支垫在蹲便器圈面上，使其和便器圈上表面之间有25 mm的间隙。启动冲水装置冲水，观察并记录模板上直径大于5 mm的水滴数。测试5次，取最大值。

(6) 溢流试验

将洗面器或水槽或净身器安装在一个水平台上，关闭排污口，把供水水嘴的供水流量调至0.15 L/s，记录从水开始流入溢流孔至水开始漫出洁具的时间。

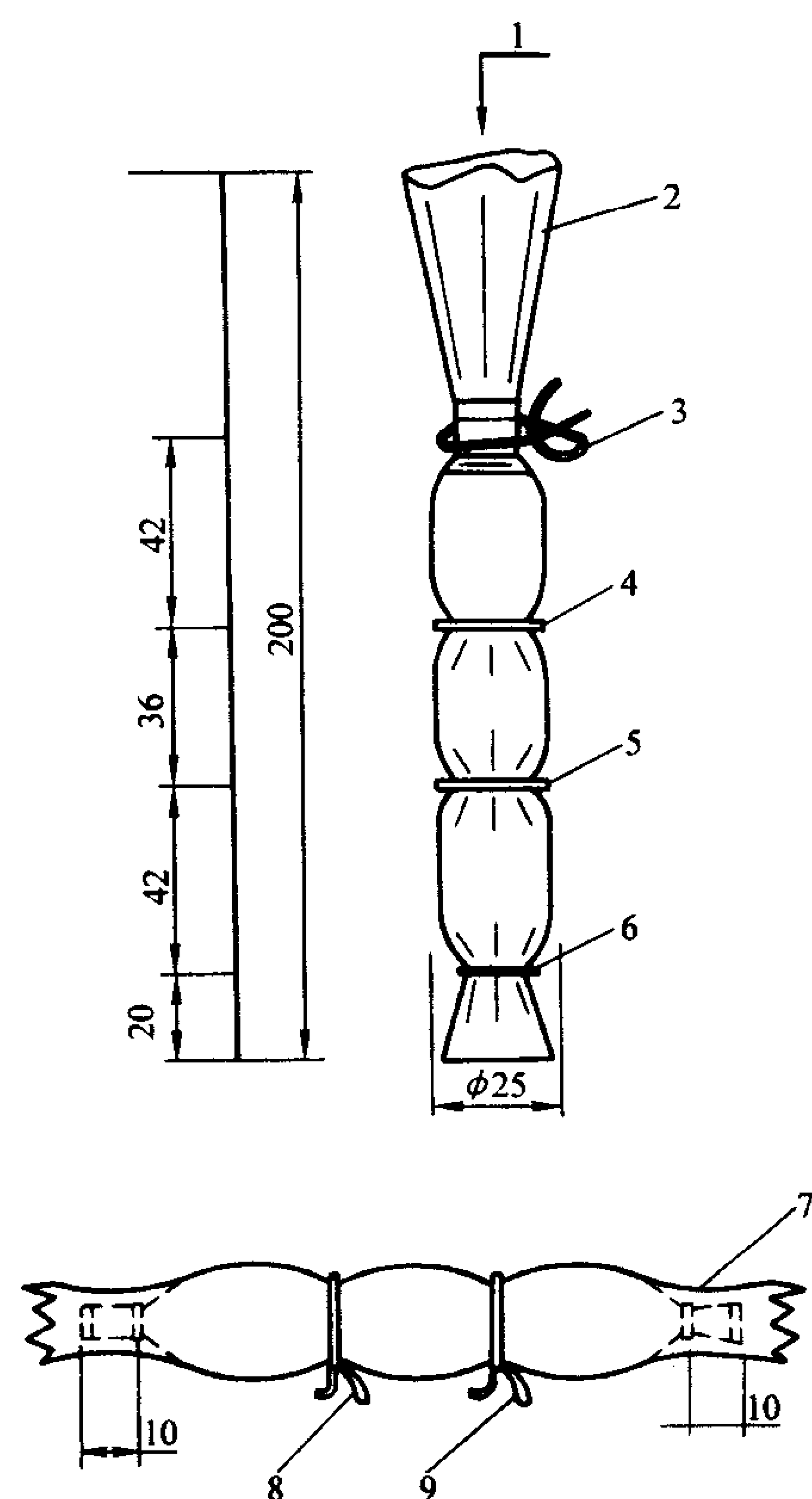


图 4.2-15　蹲便器排放试验用人造试体示意图
1—37 mL 水；2—人造肠衣（长约 230 mm，直径 25 mm）；
3，6—扎紧细线；4，5—O 形圈（规格 10 mm×1.8 mm）；
7—纱布外套（医用纱布）；
8，9—纱布套绑线

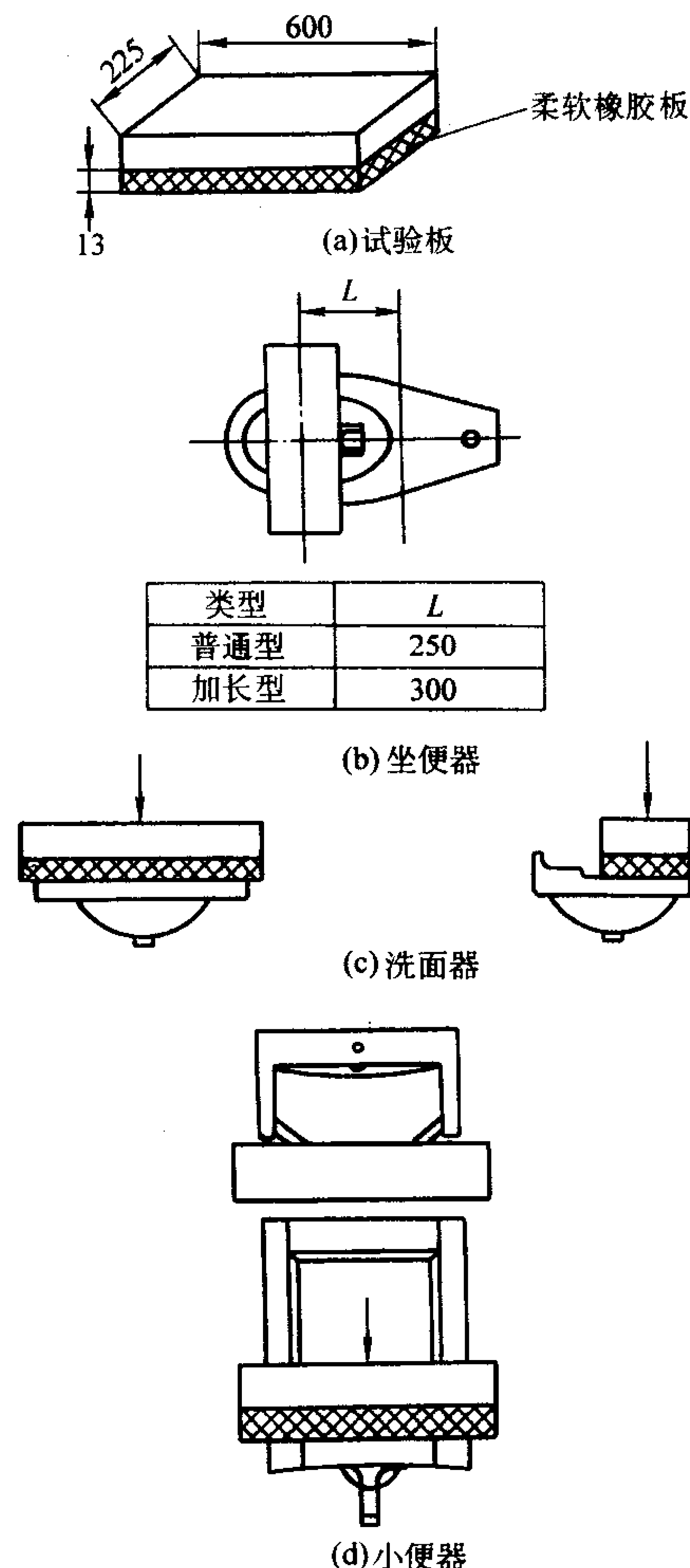
（7）耐荷重试验

1）试验一般要求　对壁挂式洁具进行荷重试验时，应按产品安装说明将产品安装在试验台上进行试验，如果生产厂随产品提供支撑装置，应用配套的支撑装置进行试验，支撑装置在试验中应可观察到。落地式坐便器、立柱式洗面器、浴缸及淋浴盘应水平安放在试验台上进行试验。试验板及各类产品的受力部位见图 4.2-16 和图 4.2-17。

2）坐便器、洗面器、小便器耐荷重试验方法　试验板为 600 mm×220 mm 的钢板，且在一面贴有厚度为 13 mm 的橡胶垫。将试验板平放在被测产品上且使橡胶面紧贴被测面。缓慢向试验板垂直施加荷重，使被测产品所承受的总荷重达到 2.3.7（3）的规定，保持 10 min，观察并记录有无变形或可见结构的破损。

3）洗涤槽耐荷重试验方法　试验板是直径为 76 mm 的钢板，且在一面贴有厚度为 13 mm 的橡胶垫。将试验板平放在被测产品冲洗底面中心部位，且使橡胶面紧贴被测面，垂直施加荷重，使被测产品所承受的总荷重为 0.44 kN，保持 10 min，观察并记录有无变形或可见结构的破损。

4）浴缸耐荷重试验方法　试验板同 2.3.8（7）3）。垂直面耐荷重试验：将试验板分别平放在被测产品冲洗底面中心部位和上边沿面，且使橡胶面紧贴被测面，垂直施加荷重，使产品所承受的总荷重为 1.47 kN，保持 10 min，观察并记录有无变形或可见结构的破损；内侧面耐荷重试验：通过试验板，用压力弹簧秤分别对四个内侧面中部施加 0.2 kN 的荷重，保持 3 min，观察并记录有无变形或可见结构的破损。



类型	L
普通型	250
加长型	300

图 4.2-16　坐便器、洗面器、小便器耐荷重试验示意图

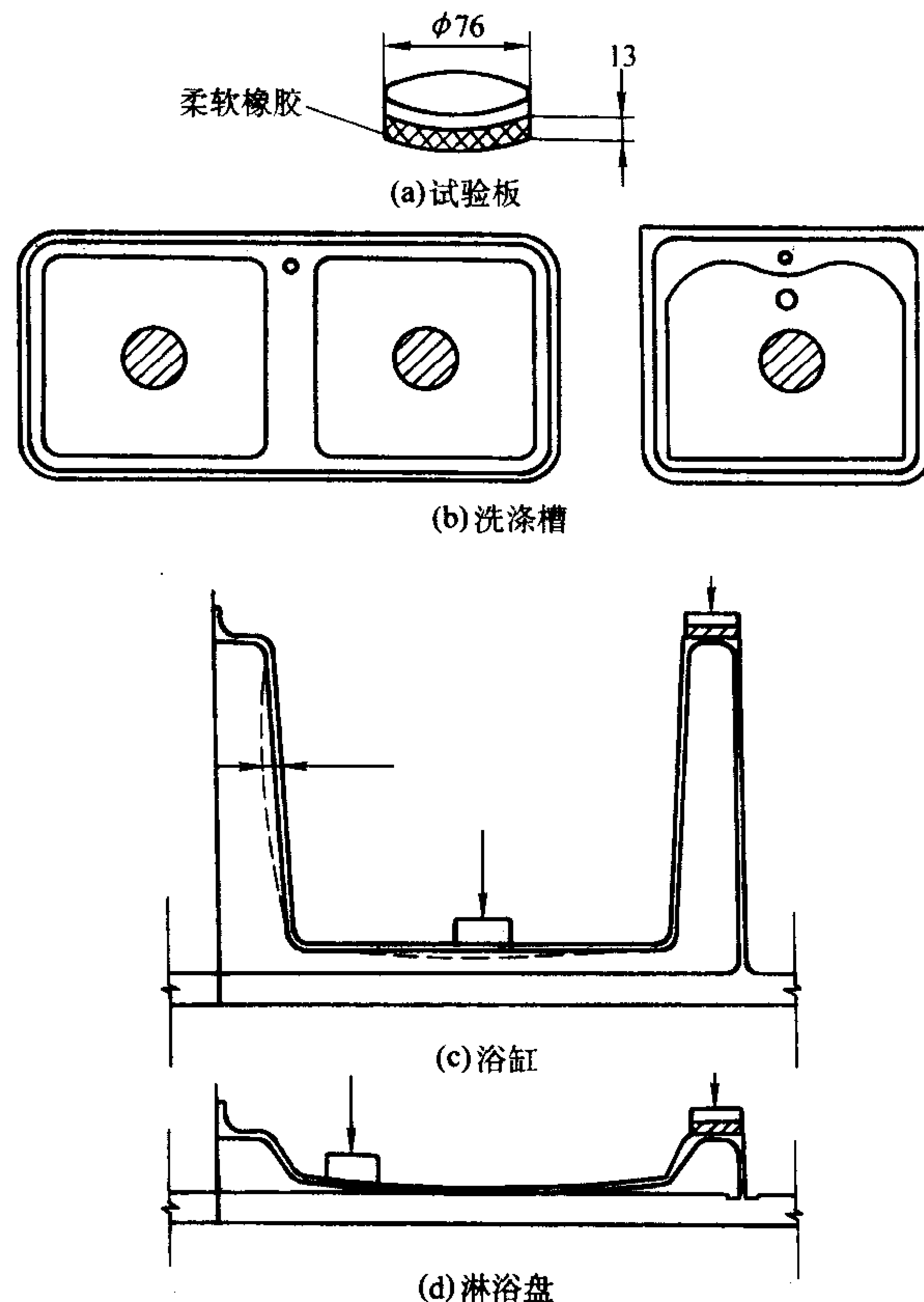


图 4.2-17　洗涤槽、浴缸、淋浴盘耐荷重试验示意图

5）淋浴盘耐荷重试验方法　试验板同2.3.8节（7）条3）款。将试验板分别平放在被测产品冲洗底面中心部位和上边沿面，且使橡胶面紧贴被测面，垂直施加荷重，使产品所承受的总荷重为1.47 kN，保持10 min，观察并记录有无变形或可见结构的破损。

（8）坐便器冲洗噪声

冲洗噪声按GB/T 3768的规定进行检验。

（9）冲水装置防虹吸试验

水箱配件防虹吸试验按JC 987附录B的规定进行。

冲洗阀防虹吸试验按JG/T 3040.2的规定进行。

2.3.9　便器配套性技术要求

（1）冲水装置配套性

1）配套要求　必须配备与该便器配套使用且满足2.3.7节（1）条规定的冲水装置。所配套的冲水装置必须能以足够流速提供足够的水量定量排水。

2）冲水装置技术要求　所配套的冲水装置包括水箱（重力）冲水装置、压力冲水装置在内的各种机械式或非接触式冲水装置。其中：非接触式冲水装置应符合CJ/T 3081的要求；蹲便器和坐便器用水箱配件应符合JC 987的要求；便器用冲洗阀应符合JC/T 3040.2的要求。

3）防虹吸功能　按2.3.8节（9）条规定进行试验，所配套的冲水装置应具有防虹吸功能。

4）安全水位技术要求　配套水箱的有效工作水位至溢流口的垂直距离应不大于38 mm；进水阀临界水位与溢流口水位的垂直距离应不小于25 mm；水箱（重力）冲水装置的盈溢水位与临界水位的垂直距离应不小于5 mm。

（2）坐便器坐圈和盖配套性

1）应配备与该坐便器配套使用的坐圈和盖。

2）所配套的塑料坐圈和盖应符合JC/T 764的要求。

（3）连接密封性要求

1）产品与给水和排水系统之间的连接安装，应按生产厂的安装说明进行，且能在不小于0.10 MPa的静水压下保持15 min无渗漏。

2）各类产品用卫生设备软管应符合JC886的要求。

2.3.10　检验规则

（1）出厂检验

1）检验项目　出厂检验的项目按表4.2-38规定进行。

表4.2-38　出厂检验项目表

检验项目	产品类型	要求	试验方法
外观质量	各类产品	2.3.3	2.3.3
允许最大变形	各类产品	2.3.4	2.3.4
便器用水量	便器	2.3.7（1）1）	2.3.8 2）
坐便器冲洗功能	坐便器	2.3.7（1）2）① 2.3.7（1）2）② 2.3.7（1）2）④ 2.3.7（1）2）⑥	2.3.8（3）1） 2.3.8（3）2） 2.3.8（3）3） 2.3.8（3）5） 2.3.8（3）7）
小便器冲洗功能	小便器	2.3.7（1）3）	2.3.8（4）
蹲便器冲洗功能	蹲便器	2.3.7（1）4）	2.3.8（5）
冲水装置配套性	便器	2.3.9（1）1） 2.3.9（1）4） 2.3.9（1）4）	2.3.9（1）1） 2.3.8（9） 2.3.9（1）4）

2）组批规则和抽样方案

① 对出厂检验项目中的2.3.3节、2.3.7节（1）条1）款、2.3.9节（1）条1）款进行逐件检验。

② 对出厂检验项目中的其他项目按GB/T 2821.1的规定进行，采用一般检验水平Ⅱ，正常检验一次抽样方案。

3）判定规则　出厂检验项目的接受质量限（AQL）为1.5。经检验所要求项目均合格，则该批产品为合格，凡有一项或一项以上不合格，则判定该批产品不合格。

（2）形式检验

1）检验项目　形式检验包括2.3节要求的全部项目。

2）检验条件　有下列情况之一时，应进行形式检验：

① 新产品试制定型鉴定；

② 正式生产后，结构、材料、工艺有较大变化，可能影响产品质量时；

③ 产品停产半年以上，恢复生产时；

④ 出厂检验结果与上次形式检验结果有较大差异时；

⑤ 正常情况下，每年至少进行一次。

3）组批规则和抽样方案

① 组批　以同品种、同类型、同型号的产品组批。每500～1 000件为一批，不足500件仍以一批计。

② 抽样方案　按GB/T 2829的规定进行，采用判别水平Ⅰ的一次抽样方案。

4）判定规则　形式试验的检验项目、不合格类别、不合格质量水平（RQL）按表4.2-39规定进行。有合同要求时，可由合同双方协商确定。

表4.2-39　形式检验判定规则

不合格类别	检验项目	章条	RQL
A	外观质量	2.3.3	30
	最大允许变形	2.3.4	30
	尺寸	2.3.2	30
	便器用水量	2.3.7（1）1）	30
	坐便器冲水功能	2.3.7（1）2）	30
	小便器冲水功能	2.3.7（1）3）	30
	蹲便器冲水功能	2.3.7（1）4）	30
	冲水装置配套性	2.3.9（1）	30
B	吸水率	2.3.5	50
	抗裂性	2.3.6	50
	溢流功能	2.3.7（2）	50
	耐荷重性	2.3.7（3）	50
	坐便器冲水噪声	2.3.7（4）	50
	坐便器坐圈和盖配套性	2.3.9（2）	50
	连接密封性要求	2.3.9（3）	30

5）综合判定　对所要求项目进行检验，经检验所有项目均合格，则判定这批产品为合格，凡一项或一项以上不合格，则判定该批产品不合格。

（3）抽样方法

出厂检验按规定的样本量从所组批中随机抽取样品，可采用分层抽样法或分段抽样法。形式试验按2.3.10（2）3）规定的样本量应由提交的合格批中随机抽取样品，可采用随机抽样数表抽样，试验所需试片可从相同生产工艺的破损批产上敲取。

2.4　卫生陶瓷制备

卫生陶瓷的制备与传统陶瓷相同，按以下流程：原料加工→成形→干燥→施釉→烧成→后加工。

2.4.1 原料加工

卫生陶瓷形状复杂，均采用注浆成形，其原料加工就是将配料加工成泥浆。对泥浆性能及其稳定性有较高的要求。

卫生陶瓷坯体组成见表4.2-40。

表4.2-40 卫生陶瓷坯体组成

原料	瓷土（高岭土）	球黏土	石英	长石
含量（质量分数）/%	25~30	20~28	25~30	14~20

坯体配方组成，需保证坯体烧后具有一定的白度（控制原料中的含铁量），坯体在1 200℃左右的温度下能充分瓷化，泥浆性能适当，有预期的注浆速度和一定的生坯强度。

卫生陶瓷釉多用乳浊釉，常用硅酸锆和氧化锡作乳浊剂。现国内生产中卫生瓷釉一般都用生料釉，配入高温熔块属发展的趋向。色釉制品，还需在基釉中加入色料。釉料配方，除了保证釉料有适当的熔融温度、高温黏度、表面张力及装饰性能外，釉浆还需有适当的细度、密度（浓度）、流动性（黏度）、保水性等工艺性能。

卫生陶瓷的原料与陶瓷砖及其他传统陶瓷没有太大的不同。大致可分为黏土类、硅质（石英）类、熔剂（长石等）类、化工原料及电解质用原料。黏土类矿物有高岭石类、蒙脱石类、伊利石类、水铝英石类及叶蜡石等。黏土的主要工艺性能有：可塑性、结合性、分散性、凝聚性、黏性、触变性、稀释性、干燥及烧成时的收缩率、烧结性能（烧结范围及其温度）、烧后呈色等。在卫生陶瓷生产中，更受关注的是与注浆成形直接有关的黏土泥浆的流动性（黏度）、触变性（厚化系数）、吸浆速度、干燥及烧成性能。卫生陶瓷坯料中，黏土矿物一般占40%~50%，黏土原料的性能至关重要。硅质原料有石英、砂岩等。熔剂类原料主要有长石、碳酸钙、白云石、滑石、珍珠岩等。卫生陶瓷色料和釉料配方中需使用各种化工原料，如各种氧化物（铅丹、氧化锌、氧化钴、氧化铜、二氧化锰、三氧化二铁、三氧化二铬等）、卤化物（氟化钙、氯化铵、氯化亚铜、氯化亚锡等）和金属盐（碳酸钡、碳酸锂、碳酸锰、碳酸锶、硫酸镍等）。电解质类原料用于提高陶瓷泥浆的流动性，常用的有碳酸钠、水玻璃、磷酸钠类（焦磷酸钠、六偏磷酸钠、磷酸三钠等）、腐殖酸钠、橡碗烤胶、聚丙烯酸钠等。釉料中还需加入甲基纤维素（CMC）之类的黏结剂、防腐剂、消泡剂等调整釉浆性能的外加剂。

坯料制备的工艺流程主要有以下几种。

1）原料在进厂前未经加工，则硬质料经粗、中碎后与黏土经质量配料后共同入球磨机湿磨的流程。此流程长、设备多、坯料质量不稳定、泥浆易过细、适于原料产地近而又没有标准原料的工厂。

2）硬质料经预粉碎后以粗粉原料进厂，经湿磨粉碎，黏土单独化浆，再与硬质料浆以容积配料的流程。此流程较1）有一定简化、泥浆性能较稳定且易控制不过细，适用于没有标准原料的工厂。

3）软、硬质料均以标准细粉料进厂，只需计量、混合、化浆的流程。此流程最简单，作业环境好，前提是必须有标准原料进厂。因软质料经原料加工厂化浆、除砂、压滤、除去对泥浆性能影响大的可溶性盐，泥浆性能优良且稳定，对卫生瓷生产最有利。现广东潮州的各卫生瓷厂均已用此方式制备泥浆。

釉料制备用称量配料，湿球磨制浆再过筛除铁的流程。

原料加工采用标准的陶瓷原料设备。因泥浆量不大，均用加橡胶衬或石衬的间歇式球磨机制浆，磨釉浆宜用氧化铝衬和球的球磨机。黏土单独化浆时用高速搅拌机，容积配料时可用能自动计量容积的搅拌装置。

2.4.2 成形

卫生陶瓷全部用注浆成形。根据产品不同，有用空心注浆（单面吃浆，如洗面器柱）、实心注浆（双面吃浆，如水箱）和两者结合（如洗面器）的。

根据注浆压力对注浆成形工艺可作如下分类：注浆压力低于0.02 MPa时称为微压注浆；注浆压力在0.02~0.2 MPa称为低压注浆，注浆压力在0.2~0.5 MPa称为中压注浆；注浆压力在0.5~2.5 MPa称为高压注浆。

传统注浆均为微压、低压注浆。采用石膏模型，用石膏模的毛细管吸水来排除泥浆中的水分。早期用地摊摆模、人工端桶注浆成形法。因占地面积大、劳动强度高、生产率低，已近淘汰，被模架摆模、管道注浆所取代。此类台架式浇注可以采用管道低压注浆，真空回浆，来提高生产率，配以简单的机械来完成开、合模和翻模，以减轻体力劳动。因投资少、模具结构简单，能生产结构复杂的产品，适应市场灵活变化，至今仍被广泛使用。20世纪70年代出现组合浇注技术。模型固定在成形台架上（或台架的小车上），几十个模为一组排放，用机械统一开合模。劳动强度较低，占地面积小，易于综合采用低压注浆、压缩空气微压巩固、模型热风强化干燥等手段来提高生产率，实现每天注浆2~3次。组合浇注工艺自双片模的洗面器立式浇注开始，发展至今结构复杂、采用多片模成形的喷射虹吸式坐便器和连体坐便器都能在组合浇注线上生产，使组合浇注线成为卫生陶瓷生产的主流设备。为了进一步提高石膏模脱水效率，20世纪90年代，在组合浇注的基础上，又开发出了低压、快排水注浆技术。即在高强石膏模型内，预埋由多孔纤维毛细管网组成的脱水网络，该网络与抽真空管路系统相连，成形时靠抽真空加速泥浆脱水，其注浆效率达到每天2~3班，每班注2次，为组合浇注的2~3倍。该技术因模型复杂，发展不快。

20世纪80年代，国外开发出卫生陶瓷高压注浆技术，采用高强度的微孔树脂模具，注浆压力可达2.0~2.5 MPa，在模具内，泥浆以压滤方式脱水，大大提高了生产率。对各类产品，实现24 h连续生产，每小时注2~3次。此工艺泥浆需加热到40℃，模具不需脱水、干燥，只需反冲水清理。不同的机型，可装2片模或4~5片模，一次成形，生产洗面器、水箱和结构较简单的坐便器。对结构复杂的坐便器，可在高压注浆机上成形出部件后再黏合。现高压注浆机泥浆压力呈下降趋势，一般为1.0 MPa。中压注浆可视为组合浇注向高压注浆的过渡，供浆压力0.3~0.5 MPa，可用高强石膏模或微孔树脂模生产洗面器、水箱、水槽等2片模产品，生产率达每天3班，每班注5次。卫生陶瓷高中压注浆设备占空间少、操作环境好、劳动强度低、生产效率高、坯体变形小（含水量低），但注浆机和树脂模价格昂贵，生产机动性较差。

凝胶注模是一种新型成形方法，卫生陶瓷凝胶注模成形已在试验中。如将卫生陶瓷粉体悬浮于有机单体丙烯酰胺中，用硝酸铈铵为引发剂，在不锈钢模具中原位凝固，大大减少成形和干燥的时间。凝胶注模目前距实用还远，但有可能发展成为卫生陶瓷成形的补充技术。

工作模通常用β-半水石膏粉来制作。β-半水石膏粉是用天然石膏矿石（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）经选矿去泥除砂-清洗-颚式破碎机粗碎-锤碎机或雷蒙磨中细碎并风选-搅拌煅炒（160~170℃）而制得。为了提高模型强度，常加入部分α-半水石膏粉（天然石膏经高压釜蒸煮制得）。模型制作按制作原胎（原始模种按实物尺寸加放尺制成）-凹模（模种）-凸模（母模）-工作模的顺序一步步完成。原胎和凹模用β-半水石膏粉制作。凸模可用硫黄石膏、石膏水泥、玻璃钢和浇注树脂（环氧树脂、丙酮、聚酰胺树脂加石英砂）制作。在刚性的浇注树脂内附一层有弹性的聚脲烷人造橡胶时，凸模的性

能更好。高中压注浆用的微孔树脂模按同样顺序制作，仅工作模材料是聚丙烯酸树脂或环氧树脂，将树脂、表面活性剂溶液、单体、催化剂按配方计量，搅拌，浇注，再将模具经表面处理和机械加工而制成。模型内也可埋入排水管网。

2.4.3 干燥

脱模后的卫生陶瓷坯体含水率18%~22%，一般在成形车间的坯架上存放一夜，进行预干燥，到低于临界水分(12%左右)，坯体有足够的强度，不再变形时，进行湿修坯后，再用以下方法，对坯体进行最终干燥，使其含水率下降到1%以下。

1）成形车间干燥　干燥系统由空气调节装置（包括风机、加热器、过滤器、空气混合和冷却设备等）、排气装置、吊扇、控制系统和管道组成。成形车间内的温、湿度得到较精密的自动调控，系统按既定的干燥制度进行。该方式可以不建专门的干燥室，省去运输湿坯的麻烦，便于室内热量的充分利用，石膏模也可得到有效干燥。但控制难度大，干燥能耗较高（约14 MJ/kg水）。当车间净空较高或天气较冷时，耗能更多。

2）间歇式干燥器（室式干燥器）　卫生陶瓷坯体装在干燥车上，推入干燥室，产品不动，控制空气的温、湿度随时间改变。系统由干燥室、热风器、风机、循环风管、吸风管、排气管和旋转风筒组成，核心设备旋转风筒用来使室内空气循环，减少室内各点空气的温度和湿度差。室式干燥器可以自控，提供最佳的干燥制度，国内外应用较多。干燥能耗较省，一般5.4~8.3 MJ/kg水，最新型的少空气室式干燥器用于卫生陶瓷时，干燥周期仅5~6 h，干燥能耗仅为3.3~5.0 MJ/kg水。室式干燥器也可直接进湿坯。该干燥器的缺点是产量较低，占地较大。

3）连续式干燥器（隧道式干燥器）　干燥器内产品移动，沿干燥器长度方向各点的温湿度设定值不同，且不随时间而变。干燥器按坯体装载方式分窑车式、辊道式和高架传送带（吊篮）式。按通道数分单通道、双通道和三通道等形式。干燥器内一般分中温高湿、中温中湿和高温低湿三个区域。直接进湿坯时，干燥周期一般10~12 h。国外最先进的连续式干燥器干燥周期仅4~6 h，干燥能耗3.8~4.0 MJ/kg水。连续式干燥器较适合连续化生产，用吊篮运载，还有充分利用空间，能把成形、上釉、装窑工序、楼上楼下联系起来的优点。

2.4.4 施釉

干燥后的卫生陶瓷坯体在除尘柜中干修和检验（找裂），合格坯体进入施釉工序。坯体施釉前经压缩空气吹灰。

早期卫生陶瓷坯体用浸釉法施釉。将欲施釉的精修青坯浸入釉浆中再提起，这时在坯体欲施釉的部位黏附釉浆（不需施釉的地方事先涂上熔化的石蜡）。此方法劳动强度大，质量不易保证，现只偶尔用于小件上釉。

目前卫生陶瓷坯体施釉最常用喷釉法：手工喷釉在我国卫生陶瓷生产中仍占主导地位。利用压力罐或釉泵向釉浆施加0.1~0.3 MPa的压力，使釉浆能以较大的流量进入喷枪。压力为0.6~0.7 MPa的雾化用压缩空气也通入喷枪。两流体雾化喷嘴出口处形成釉料雾滴。喷向位于转盘上的坯体。操作在带有收尘装置的喷釉柜中进行。每件喷青坯4~5遍，釉浆密度1.8~2.0 g/cm^3，釉层湿重5~8 g/100 cm^2，成品釉层厚0.4~0.9 mm。手工喷釉也可在联动线上进行。

随着科技的发展，20世纪80年代出现了用电脑控制的机械手完成喷釉操作的机械手喷釉技术。机械手分两类：一类是示教式机械手，使用前由一名熟练喷釉工直接操纵机械手上的喷枪，喷一件产品示教，电脑即可记忆操作程序，以后可自动重复；另一类是编程式机械手，其动作程序是技术人员根据坯体实物形状尺寸编制计算机语言输入电脑的，喷釉的质量与该程序编制的合理性密切有关，编程有一定难度。喷釉机械手能完成六轴运动，重现误差可小于0.1 mm。需要配置坯体传输联动线。机械手喷釉生产效率高、质量恒定、工人操作环境好，但对釉浆稳定性要求高。设备昂贵，使用维修技术要求高。

20世纪60年代中期，出现高压静电施釉技术。联动线上喷釉产生的釉料雾滴在（10~15）万伏的高压静电场中带负电荷，向带正电的卫生陶瓷坯体表面吸附，在坯体上形成釉层。坯体上电荷密集的边棱处釉层较厚，可减少烧成后的色差。静电喷釉层致密，釉薄、边角挂釉等缺陷少，釉面质量大幅提高，且产量高，劳动强度低，操作环境好，变更产品灵活，釉料回收量大，是一种先进的施釉方法。

浇釉法用于坐便器排污管内壁的上釉。手工浇釉是将坐便器的坯体置于一可翻转的托架上，将釉泵打出的釉浆浇入排污管，翻转坯体，使釉浆从排污口排出，排污道管壁即挂上釉。也有用压差法排出浇入坐便器斗中的釉浆并使管壁挂上釉浆，用专用的坐便器排污管浇釉机完成此操作。

2.4.5 烧成

卫生陶瓷属传统陶瓷，因此在烧成过程中所要求的工艺条件，发生的各种物理化学反应、变化和机理都不超出传统陶瓷范畴。其特点如下。

1）卫生陶瓷坯体不能也不需要完全烧结，坯体至少具有大于0.2%的吸水率，烧成温度1 200℃左右，低于日用瓷。

2）卫生陶瓷均采用氧化焰烧成，烧成中应注意空气过剩系数不能太大，更不宜过烧。

3）卫生陶瓷产品壁厚，结构复杂，自重大，烧成过程中坯体收缩，坯体内外温差和高温荷重都比较大，烧成难度较大。要特别注意产品装窑码放的技巧，使之平稳，收缩不受太大阻力，高温收缩后产品重心落在支撑垫板上。如果产品局部自重大又无法做到与产品主体共同构成自支撑，则必须另行单独垫支。预热和冷却阶段，窑内温度与产品温度相差不能太大。

卫生陶瓷烧成传统上主要用隧道窑，其产量达（50~100）万件/（年·座），烧成周期11~15 h，热耗4 600~5 850 kJ/kg瓷。隧道窑产量大，适于大型企业采用，其生产运行稳定，易于管理，但生产机动性稍差。例如有特大件结构复杂产品烧成或经常变换产品品种时适应性差。

梭式窑产量一般（10~20）万件/（年·座），周期11~15 h，热耗5 400~6 700 kJ/kg瓷，现趋大型化，已出现容积120 m^3、产量达50万件/（年·座）的梭式窑。它适于与隧道窑、辊道窑配套，专烧大件异形制品或重烧修补产品；梭式窑机动性强，特别适于面向市场，经常改换产品品种的企业；又属间歇式窑，易于不安排夜班或节假日休息，其发展有取代隧道窑的趋势。

辊道窑烧卫生陶瓷产量可达50万件/（年·座），烧成周期8~12 h，热耗2 700~3 760 kJ/kg瓷。它适于快烧、能耗低，但因辊棒荷重限制，尚不能烧特大型连体坐便器产品，耐火材料垫板、辊棒等消耗较高。现与梭式窑或隧道窑配套使用。

2.4.6 后加工

传统的卫生陶瓷生产工艺中，烧成后的产品，经检验合格，即可分级包装入库。随着卫生陶瓷生产的发展，要求产品质量提高，成本下降，出现了烧成后的加工工序。主要有以下三种。

1）修补重烧　为了提高合格率，对于那些因落脏、针孔、滚釉等缺陷而降级或不合格的产品，在一定范围内，通过修补再重烧。即在分级检验中，对釉面有小缺陷又可予修补的不合格品，经打磨、气凿钻除去疵点，再用特殊配制的

釉泥修补和局部喷釉后，一般经梭式窑用低于原烧成温度10～12℃且“前快后慢”的重烧曲线重烧，成为合格品。对于成品非可见面上坯体的微裂，一般不再重烧，用配色的环氧树脂加 $CaCO_3$ 粉作修补料，修补固化后磨光。

2）装饰彩烧　传统的卫生陶瓷均用乳白釉或彩色釉装饰，与坯体一次烧成。随着对卫生陶瓷档次要求的提高，日用瓷的一些装饰技法也用到了卫生陶瓷上，如对烧后的产品描金、贴花、彩绘，再在梭式窑中彩烧，大大提高了产品的外观和档次。

3）冷加工　陶瓷制品在烧成中难免有些变形，高档卫生陶瓷必须进行烧成后的冷加工。包括除去安装孔内表面上的流釉、毛刺，矫正其安装孔的尺寸以符合图纸要求，使之能与其他配件实现紧密连接；大件卫生陶瓷的安装面，如坐便器的下底面、挂式洗面器和坐便器的靠墙面、台式洗面器与台板的接触面等，为正确进行安装，也需经修磨加工。安装孔的冷加工可用手持电动磨削工具，大平面的冷加工用专门的修磨机来完成。

2.5　卫生陶瓷的选用

1）坐便器　使用时以人体取坐姿为特点的便器。由于使用舒适，目前其使用面远大于蹲便器，被广泛地用于住宅和公共卫生间中。坐便器尺寸一般为：宽360～400 mm，长720～760 mm，装坐圈面高340～390 mm。前方需留有450～600 mm的空间，左右需有300～350 mm的空隙。

坐便器按类型可分为挂箱式、坐箱式、连体式和冲洗阀式。水箱固定悬挂于墙上的坐便器称挂箱式坐便器，其水箱与坐便器之间需用专用的水管连接，整体性和美观程度相对较差，属档次较低的坐便器，用于造价和档次较低的卫生间；水箱固定在便器后部的坐便器称坐箱式（或组合式）坐便器，水箱体用两个螺栓固定在坐便器上。水箱的出水口正对坐便器的进水口（中间垫密封圈），省去了连接管，进水阻力小。其整体性强，档次高于挂箱式坐便器，是当今水平较高的卫生陶瓷厂家的主流产品；水箱与坐便器连为一体的称连体式坐便器，其外形豪华气派，成为高档次卫生间的必备设施。冲落式连体坐便器已能在组合浇注线上大批量生产。不用水箱而直接用冲洗阀供水的为冲洗阀式，该型对供水水压有要求（不低于0.05 MPa）。

坐便器按结构形式可分为冲落式、普通虹吸式、喷射虹吸式和旋涡虹吸式。用冲洗水的冲力直接将污物冲出的为冲落式坐便器，分平冲式和深冲式两种。该产品结构简单，生产工艺难度较低，以一次成形工艺生产的占多数，适于用组合浇注线等高生产率的装备成形，售价较低。其冲洗噪声较大，水面低，坐便器的侧壁易粘便。优点是节省水，德国及欧洲的6 L水节水坐便器几乎全部是冲落式坐便器，用3.5 L水即可将污物冲出大便器，2.5 L后续冲洗水可保证污物冲到立管，不会在横管中沉积。用冲洗水在排水道形成的虹吸作用将污物排出的坐便器为虹吸式坐便器。冲洗时，冲洗水充满排污道，形成虹吸后将便器池内的水与污物抽出。排污功能取决于管道结构、水封高度、冲水作用力的大小和方向。其冲水噪声小于冲落式便器。现已出现6 L水的虹吸式坐便器；喷射虹吸式坐便器是在水封下设有喷射口，用喷射水流加速排污的虹吸式坐便器，该型坐便器将部分冲洗用水不经便器水圈直接由附道通到水封下面，减少了冲水噪声。喷射口的冲水方向正对排污管，有助于沉在水弯中的粪便进入排污管，并加强了虹吸能力，较易实现节水；其留水面大，防止使用时便器壁粘污，该型便器是现有便器中综合性能较好的一种，原为一般高级建筑中客房卫生间所使用，现已进入千万百姓家，该型坐便器已有6 L水的型号，更拓宽了其使用面。旋涡虹吸式坐便器是利用冲洗水流形成的旋涡将污物排出的虹吸式坐便器，该型排污能力高，噪声小，均制成连体式，是目前国际上档次最高的便器。其虹吸结构复杂，生产难度较大，我国已能大量生产，用于高档卫生间。该型产品冲洗用水量大，一般为11～13 L，有的高达15 L，现已有9 L的该型产品被开发出来，但尚无6 L水节水型产品。

坐便器按排污方式分为下排污式和后排污式。排污口向下，加有密封圈与下水竖管连接的为下排污式；排污口向后，通过软管与下水横管连接的为后排污式。后者的下水管无需贯穿楼板，建筑上较为美观，但尺寸与安装不当时，软管中易沉积粪便。选择与购买下排污式坐便器时，其产品的排污口离墙的距离必须等于或略小于建筑物的下水管离墙的距离。选购后排水式坐便器时，产品的排污口离地的高度应略高于建筑物上排水管口离地的高度，否则无法安装或会积粪便。

坐便器按安装方式分落地式与挂式，落地式用螺栓固定在地面上，是最常用的种类；挂式坐便器固定安装悬挂在墙上或墙内支架上，此类坐便器的水箱一般也镶嵌在墙内，或者不用水箱而用延时自闭冲洗阀冲水，便器采用后排污，排污口伸入墙内的下水管。此类坐便器不占卫生间地面，便于卫生间地面的清洗，外观也较简洁。

2）蹲便器　使用时以人体取蹲势为特点的便器。有有档与无档之分，无档的又称为平蹲器。老式的蹲便器需与陶瓷的或铸铁的存水弯配用以便隔臭。蹲便器的排污口有的设在底面的前部，有的设在底面的后部，前者使用时底面易粘污而冲刷不净，后者使用时排便落入排污口，不易粘污，因而新式的均用后者。老式蹲便器每次冲洗水量要求不大于11 L。新型蹲便器自带存水弯，隔臭性有保证，并为减少冲洗水量提供了条件，冲洗用水量可降到8 L或8 L以下。蹲便器结构简单（尤其老式的），成品率高，售价低，20世纪被广泛使用，包括在住宅的卫生间中。由于其使用的舒适性较差，尤其是年老体弱、腿脚不便者无力保持蹲姿，因而在民居的卫生间中已逐渐被坐便器取代。蹲便器在使用中不与人体接触，较卫生，在公共卫生间中还被广泛使用。

3）水箱　与大便器配套的盛装冲洗水的有釉陶瓷质或塑料质容器。按安装高度分高位水箱与低位水箱。按安装方式分为墙挂式与坐箱式。水箱的造型必须与坐便器协调一致，容量必须大于一次冲洗水量。但冲洗用水量取决于水箱配件，而不是水箱的大小。大容量的水箱也可用于节水型产品。节水型便器的水箱形状一般较细、高，在冲洗时可充分利用水箱内水的势能。低位水箱配水箱盖，其材质、造型和色泽应与水箱协调一致。陶瓷质水箱盖是扣在水箱坯体上成为一体进行烧成的，使两者收缩变形及色调均匀一致。有一款节水型坐便器的水箱盖制成下凹形作为洗手盆用，盆的排水进入水箱，便后洗手，污水入水箱，又可作便器的冲洗水用。

4）洗面器　洗手用的有釉陶瓷质卫生器。也有用搪瓷、人造大理石、人造玛瑙或工程塑料等多种材质制作的，但最常用的是陶瓷质洗面器。尺寸一般为550 mm×400 mm左右，盆面离地面高度约为750～800 mm，盆前方需留450～500 mm空间。洗面器上需安装给水阀和排水阀，盆口上有单孔、双孔、三孔等形式，尺寸与进水阀一致。盆底有排水阀安装孔。盆内均设有溢流孔，通过隐蔽排水道与下水口相连，防止水从盆内溢出。

洗面器按安装方式可分为壁挂式、立柱式与台式三种。壁挂式洗面器有的安装于墙壁上挑出的托架上，老式洗面器均采用这种安装方式，一般属低档产品。部分台下式洗面器也固定于托架上，但因有台板装饰，不外露托架、排水管，因而不影响其档次。有的壁挂式洗面器靠墙面上设有安装

孔，借助于铁件将其固定悬挂在墙壁上。规格尺寸以51 cm (20 in) 和 56 cm (22 in) 为多，56 cm以上者很少。此型洗面器安装方式较简便。因排水管等裸露在外，不很美观，有的挂式洗面器下部P形排水管外配有与洗面器同质的护罩，也固定于墙上，外形简练美观，提高了产品的档次。一般用于宾馆的普通客房，亦为普通民宅所常用；下方带有陶瓷立柱洗面器为立柱式洗面器。洗面器由立柱承重，一般形体较大，显得大方、有气魄，宽度达 106 cm 的带台面的洗面器即可为立柱式。水管配件可以隐藏于立柱中，外形美观，适用于高级客房的大型卫生间。民用住宅的卫生间中也常用中小型的立柱式洗面器；台式洗面器镶嵌于化妆台面。装于台面上的称台上式洗面器，装于台面下的称台下式洗面器。以台式洗面器为主体构成的梳妆台，除洗面之外兼有化妆、更衣等多种用途，同时为卫生间增添了整体感和装饰艺术效果，与大型墙面砖相配合又增加了空间感，目前高中级宾馆、旅社以至民宅，采用台式洗面器者日益增多。台上式洗面器的给水五金配件有的安装于台面板上，洗面器上不需有水嘴安装孔。给水嘴一般均安装于洗面器上，洗面器上就必须有水嘴安装孔（单孔、双孔、三孔均有)。此型洗面器整体外形能展示在使用者面前，较美观，但溅于盆外台面上的水则不易清理。此型较适于家庭用。台上盆的下缘要与台板配合，应冷加工磨平，其加工难度大于台下盆。台下式洗面器的给水五金配件均安装于台面板上，自身不需有水嘴安装孔，结构形状较简单，工艺上较易制作，盆口上平面要与台板下平面吻合，必须经冷加工磨平。台下盆台面板上溅的水易于整理，更适于用在高中级宾馆、旅店的公共洗手间中。装台式洗面器的台板用磨光大理石、花岗岩、人造石、塑料等板材。台式洗面器装于化妆柜上，在装饰性与实用性上更提升了一步，成为新时尚。

洗头盆是专用于洗头的有釉陶瓷质卫生器，多用于理发馆。人仰卧于理发椅上，头伸入洗头盆内洗涤。洗头盆结构与洗面器相同，仅前缘有容头伸入的凹槽。洗头盆上装有冷热水混合水嘴，带蛇形软管的喷头和排水配件。调温的水由手持喷头喷出，用来洗头。

5）小便器　专供男性小便用的有釉陶瓷质卫生器，一般用于公共卫生间中，现高档住宅大型卫生间中也有安装使用。小便器上安装给水阀与排水管。新型小便器采用红外感应水嘴来实现节水。

小便器按安装方式分壁挂式和落地式。壁挂式固定于墙上，其中外形小巧、轻便，呈椭圆的小便器称斗式小便器，属壁挂式中较老式的产品，结构简单，档次较低。现代的壁挂式小便器有的呈方形，端庄大方，豪华气派；有的呈流线型，造型优美简洁，均自带返水弯以隔臭。落地式小便器为直立于地面的大型小便器，又称立式小便器。传统观念其档次高于壁挂式小便器。其形体大，成形与烧成的难度大，消耗原料多。售价较贵。老式的只有简单的下水口，不隔臭，现代新型的均带返水弯。使用功能并不优于壁挂式小便器，因而有被壁挂式取代的趋势，或作为高档的象征而被选用。

6）净身器　又名妇洗器、洗涤器。为带有喷水及排水系统以洗涤人体排泄器官的有釉陶瓷质卫生器。以往视为妇女卫生专用产品，目前已不限妇女净身所用，可供男性便后使用。在宾馆中只有在高级客房中才设有净身器。目前各国在这个品种上产品造型较少，类别不多。在结构上，最初为上喷式，在盆底有一个向上喷射的冲洗器，由于回水的虹吸作用容易产生较大的水污染，被认为是一种不洁的器具而受到严格的限制。第二种是前后交叉成弧线喷洗，大大前进了一步，使用者在舒适中解决了卫生问题。第三种是配件水嘴装在圈上，向下角度可变化进行冲洗，此结构更简便，又卫生。净身器尺寸比坐便器略小，左右仍需留有 300～350 mm 的空隙，现在坐便器配有了前后冲洗带烘干的便座（洁身器）后，兼有了净身器的功能，卫生间中单独安装净身器的必要性大为下降。

7）洗涤槽　承接厨房用水，并可用以洗涤物品的槽形有釉陶瓷卫生器。常用的陶瓷洗涤槽尺寸为610 mm×460 mm×200 mm、610 mm×410 mm×200 mm、510 mm×360 mm×200 mm。

洗涤槽带隐蔽式溢水道，用塞堵式排水阀。现不锈钢板质洗涤槽的使用比例上升，有取代陶瓷洗涤槽之势。

化验槽属专用洗涤槽，是承接实验室用水，并可用以洗涤试验器材的槽形有釉陶瓷质卫生器。排水口上设有有釉陶瓷质箅子，可防止杂物落入下水道，又能耐酸碱。排水口不设塞堵，是常开的。槽子尺寸为600 mm×440 mm×300 mm。拖布冲洗池是近几年开发出的洗涤槽类产品，规格多样，方便了家居生活。

8）淋浴盆　专供淋浴用的有釉陶瓷质卫生器。其他材质有铸铁搪瓷、钢板搪瓷、压克力等。形状有方形、圆形、扇形、多边形等。陶瓷淋浴盆牢固、易清洗、保温性好，但因尺寸较大（一般为 800 mm×800 mm、900 mm×900 mm)，制作难度大些，价格比压克力贵。陶瓷淋浴盆底设有凸块以防滑，并装有塞堵式排水配件。

9）小件卫生陶瓷　供卫生间配套的有釉陶瓷质器件。有衣帽钩、手纸盒、皂盒、手巾架托和化妆台板等，颜色与其他卫生洁具和陶瓷墙砖相协调，显示出整个卫生间的配套性。

2.6 节水型卫生陶瓷

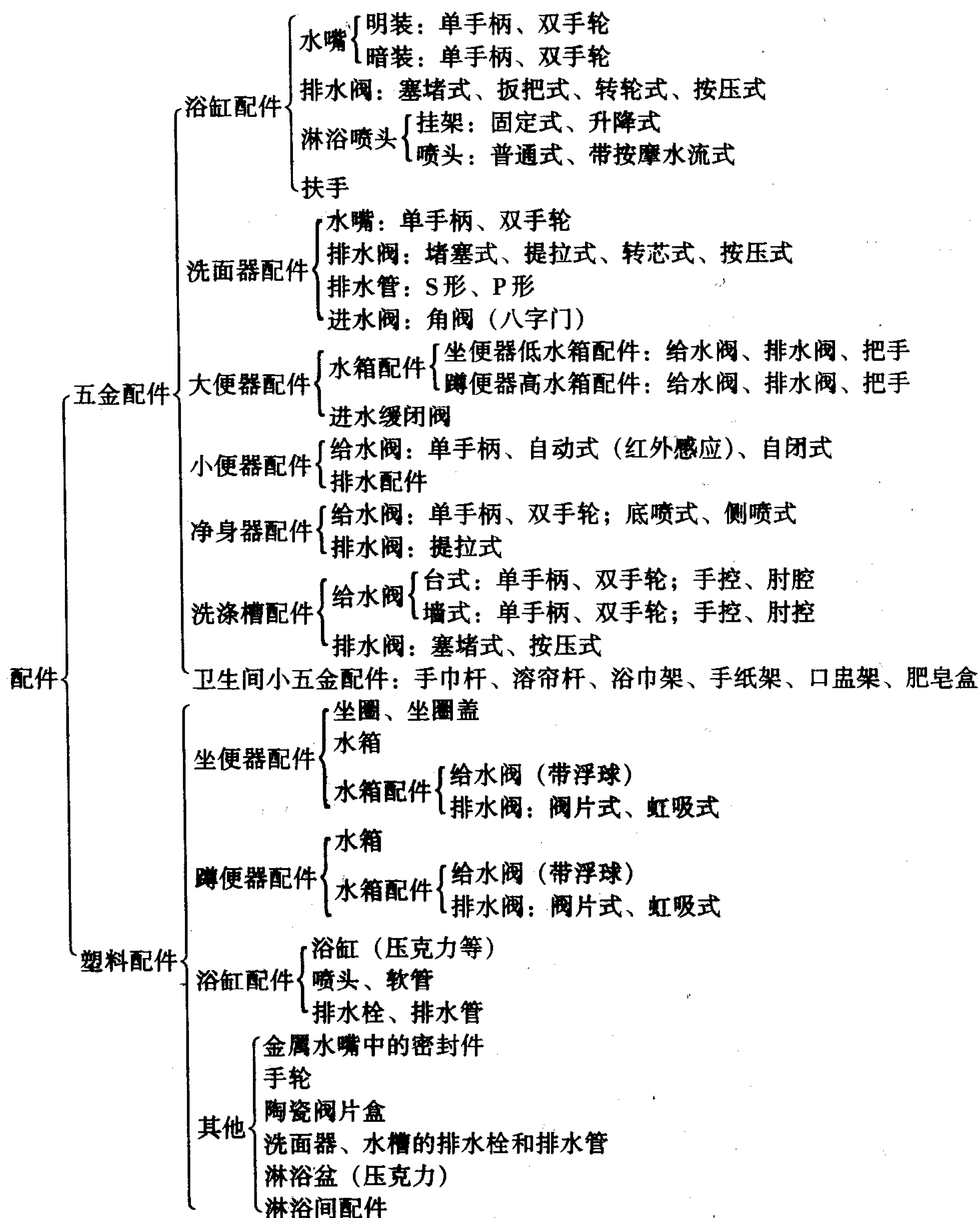
节约水资源是一个全世界都面临的课题，中国是一个水资源匮乏的国家，人均淡水资源拥有量仅为世界人均占有量的 1/4，节水问题更为紧迫。据工业发达国家统计，卫生间用水占民用水量的 70%以上。除淋浴用水外，坐便器冲洗用水量占民用水量的 30%以上，应属节水的重点。经过多年的努力，坐便器的冲水用水量已从 13 L、11 L降到 9 L。节水型坐便器已降到 6 L，其中有冲落式、普通虹吸式和喷射虹吸式。6 L冲洗水不仅应将污物冲出坐便器，而且要使污物通过排水横管、落入立管为止，即污物不能在排水横管中沉积。能否节水不仅涉及坐便器和水箱这两个陶瓷件，而是取决于整个配套系统。即水箱及配件、坐便器、管材、管件、接口，与安装施工技术也密切有关。上述各组件都有相关的标准，配套系统的设计，安装也有相应的规范，严格按标准、规范执行，就能实现 6L 水的目标。

低于 6 L 冲洗水的坐便器已出现。如 2.5 L、1 L 水的“超节水型”坐便器以至无水坐便器都已有生产和使用，但均是特殊设计的，如用翻板来排便隔臭、用压缩空气帮助排污、用塑料袋封装污物等，均不能用常规的下水系统来输送污物。此类坐便器在沙漠等高度缺水地区和流动厕所等特殊场合使用。

前述的带返水弯的蹲便器和洗手盆式水箱盖均有节水意义。小便器用缓闭阀定时关水或用感应式水嘴，人走关水，改变常流水以节水。公共洗手间中洗面器用感应式水嘴，手洗毕后离开水嘴时自动停水，是卫生陶瓷节水的典型。普通型蹲便器冲洗用水量 11 L，节水型蹲便器冲洗用水量为 8 L。普通型小便器冲洗用水量 5 L，节水型小便器冲洗用水量 3 L，节水型卫生陶瓷已广泛进入了人们的生活。

2.7 卫生陶瓷配件

卫生陶瓷需与许多五金配件和塑料配件配用，才能发挥自身功能。卫生陶瓷配件分类如下。



- 配件
  - 五金配件
    - 浴缸配件
      - 水嘴
        - 明装：单手柄、双手轮
        - 暗装：单手柄、双手轮
      - 排水阀：塞堵式、扳把式、转轮式、按压式
      - 淋浴喷头
        - 挂架：固定式、升降式
        - 喷头：普通式、带按摩水流式
      - 扶手
    - 洗面器配件
      - 水嘴：单手柄、双手轮
      - 排水阀：堵塞式、提拉式、转芯式、按压式
      - 排水管：S形、P形
      - 进水阀：角阀（八字门）
    - 大便器配件
      - 水箱配件
        - 坐便器低水箱配件：给水阀、排水阀、把手
        - 蹲便器高水箱配件：给水阀、排水阀、把手
      - 进水缓闭阀
    - 小便器配件
      - 给水阀：单手柄、自动式（红外感应）、自闭式
      - 排水配件
    - 净身器配件
      - 给水阀：单手柄、双手轮；底喷式、侧喷式
      - 排水阀：提拉式
    - 洗涤槽配件
      - 给水阀
        - 台式：单手柄、双手轮；手控、肘腔
        - 墙式：单手柄、双手轮；手控、肘控
      - 排水阀：塞堵式、按压式
    - 卫生间小五金配件：手巾杆、浴帘杆、浴巾架、手纸架、口盅架、肥皂盒
  - 塑料配件
    - 坐便器配件
      - 坐圈、坐圈盖
      - 水箱
      - 水箱配件
        - 给水阀（带浮球）
        - 排水阀：阀片式、虹吸式
    - 蹲便器配件
      - 水箱
      - 水箱配件
        - 给水阀（带浮球）
        - 排水阀：阀片式、虹吸式
    - 浴缸配件
      - 浴缸（压克力等）
      - 喷头、软管
      - 排水栓、排水管
    - 其他
      - 金属水嘴中的密封件
      - 手轮
      - 陶瓷阀片盒
      - 洗面器、水槽的排水栓和排水管
      - 淋浴盆（压克力）
      - 淋浴间配件

以下选择主要的予以说明。

1）低水箱配件　装在坐便器低水箱中为坐便器排污供冲洗水的五金塑料配件（见图4.2-18）。由给水阀、排水阀和操纵机构组成。给水阀设有浮球或浮筒，水箱排水后给水阀给水箱内加水，随着水箱水位升高，浮球（筒）上升，到预定水位时，浮球（筒）的浮力使给水阀关闭。

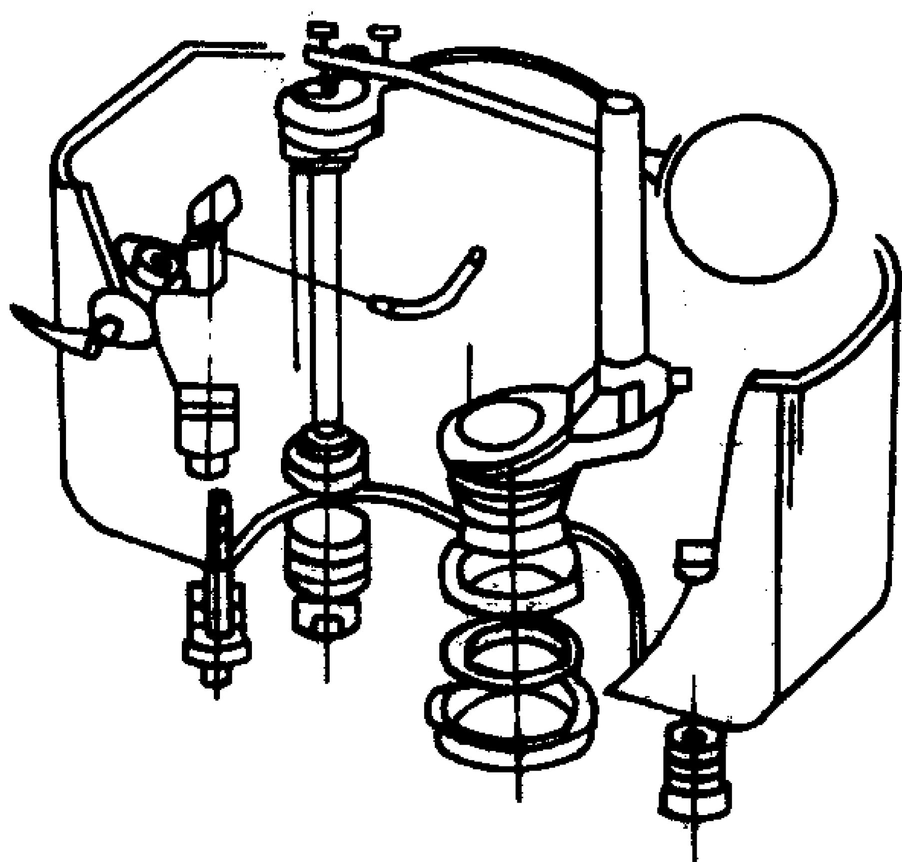


图4.2-18　低水箱配件

在给水箱注水过程中，给水阀还有一个支管伸入溢水管，往坐便器存水弯内补水以恢复水封。给水阀中设有防虹吸装置，可防止水箱内的水通过虹吸回流入给水管，以防止污染水源。排水阀一般为翻板式阀，阀体为橡胶半球，与阀座呈线接触，利于密封。在给水阀故障关闭不死时，水箱内水位上升到超过溢流管后，水就通过溢流管流入坐便器，以防水溢出水箱。操纵机构有手柄、按钮等多种形式，施力时通过杠杆机构和链条使阀板翻起，冲洗水就从水箱进入坐便器，技术条件见JC 987《便器水箱配件》标准。

双档式低水箱配件属节水型配件，分两档水量给坐便器供冲洗水。例如：9 L/4.5 L式和6 L/3 L式。大便后供9 L（或6 L）水，小便后供4.5 L（或3 L）水。其排水阀结构特殊，可实现两档排水。相应的操纵机构为双按钮或双向扳把（有的是同向双行程扳把）。若以每人每天大便一次，小便4次计，采用双档配件比单档可节水40%。

低水箱给水阀正在开发经久耐用的陶瓷阀芯，排水阀用虹吸式结构，可防止阀瓣式阀的阀隙漏水。

现有压力式冲水水箱问世，即利用供水水压形成冲水压力，此值远大于水箱水的静水压，用高水压、低水量达到同样的冲洗功能，实现节水的目的，使坐便器冲洗水量可降到4.5 L。

2）高水箱配件　安装于高水箱中，为蹲便器供冲洗水的五金塑料配件。最常用的是提水虹吸式塑料配件，见图4.2-19。由给水阀、排水阀和操纵机构组成。浮球通过杠杆

与给水阀相连。水箱放水后，浮球下落，给水阀开启，浮球升到上位后，其浮力矩使给水阀关闭。排水阀为一虹吸管，一端通提水室，另一端通蹲便器。提水室内有活塞，当操纵机构的拉杆往下拉时，活塞迅速上移，将大量水压入虹吸管，使之充满水后，虹吸作用就将高水箱中的水吸入蹲便器，直至水位低于抽水管端，虹吸破坏为止。其工作原理决定，当虹吸管内不充满水时，排水阀滴水不漏。当进水阀故障、高水箱内水位不断上升，到超过虹吸管弯头上沿后，水可通过虹吸管排入蹲便器，不至从水箱内溢出。技术条件见 JC 987《便器水箱配件》标准。有些企业已在虹吸式排水阀上加双档结构，实现大小便分档冲洗，以实现节水。

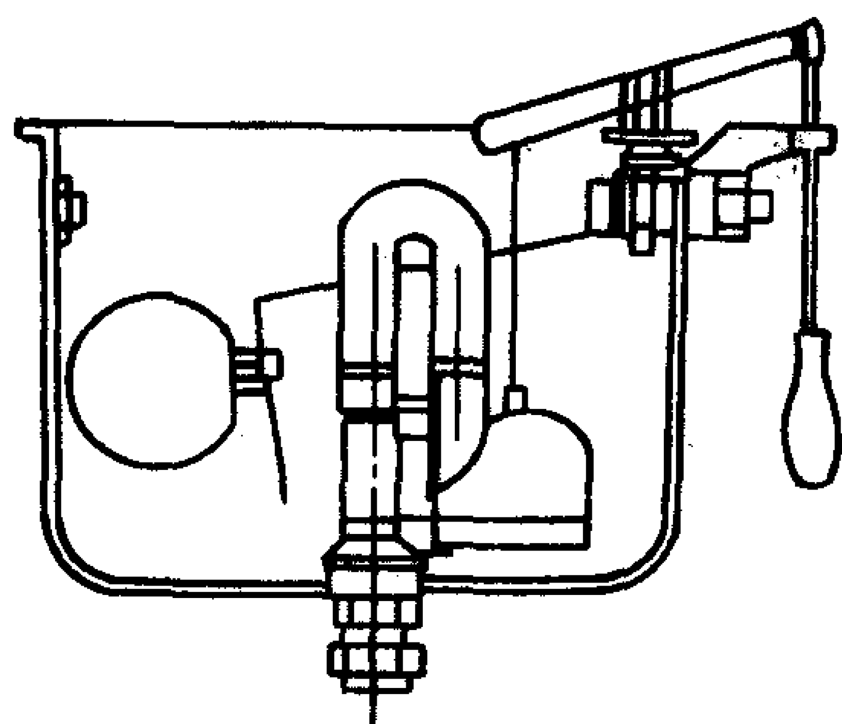
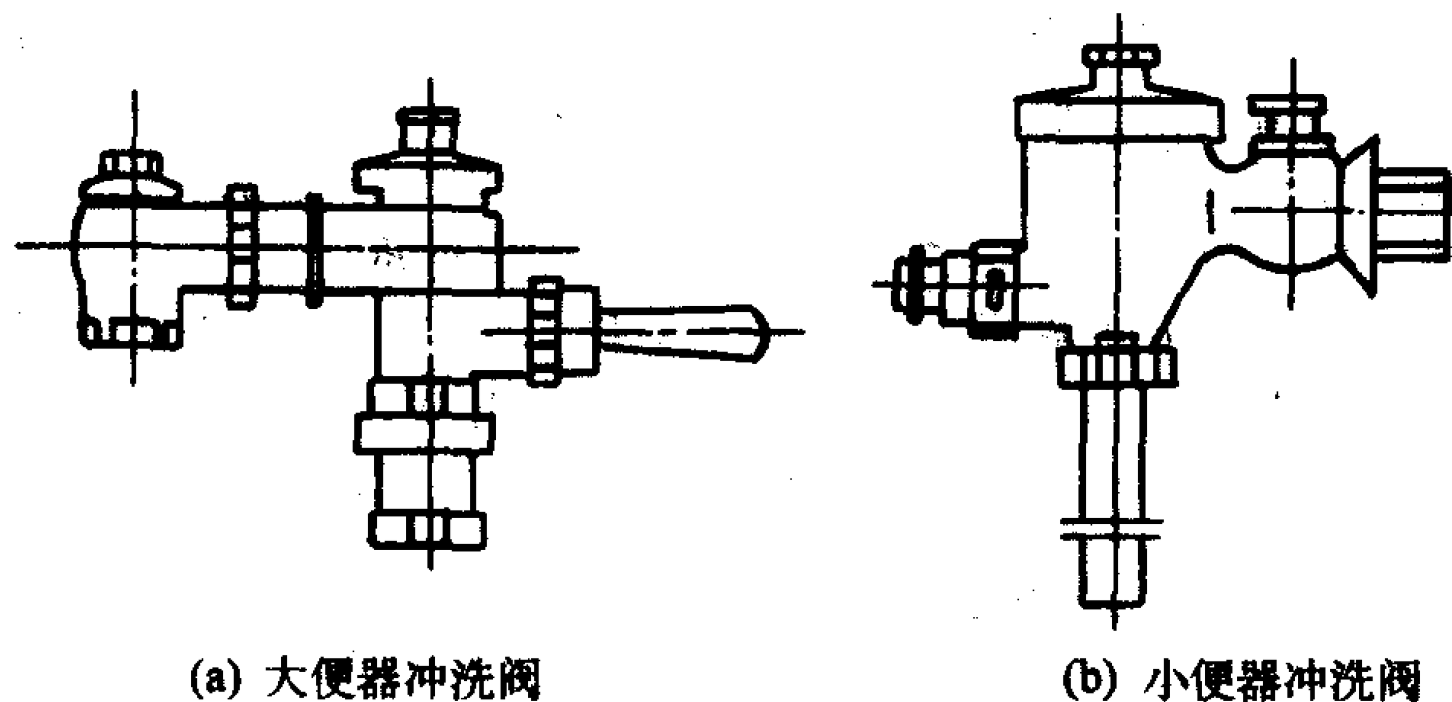


图 4.2-19　提水虹吸式高水箱配件

3）坐便器圈盖　安装于坐便器上供排便人坐用的圈板为坐圈。早期的坐圈是木质的，现多为塑料质的，从酚醛树脂到 ABS 塑料都有。为了坐用舒适，也有用泡沫塑料作坐圈面的。现代高档的坐圈内设有电热装置，温度可调，使坐用舒适。更完善的便器坐圈内前、后部设有可伸出的喷水管和热风装置，可免用手纸，其舒适性和卫生性更胜一筹。现在还出现了人性化的双层坐圈产品，上层坐圈孔小，放下后供儿童使用。为了提高坐圈的卫生性，现已有坐圈铺纸器新产品出现，存入在纸盒内的坐圈垫纸可方便地拉出更换。人人厕时可先换垫纸。坐便器盖是与坐圈相配套的盖板，材料为塑料或木质，用以隔臭，坐便器的圈盖的造型，色泽应与坐便器配套。现代高档坐便器上设便器盖和坐圈安静关闭机构，可缓慢地关闭盖和坐圈。有的还设有自动开盖装置。圈盖技术条件见 JC/T 764《坐便器塑料坐圈和盖》标准。

4）延时自闭冲洗阀　与大便器（坐便器或蹲便器）和小便器配套，供给冲洗水，带有延时自动关闭功能的给水阀（图 4.2-20）。



(a) 大便器冲洗阀　　(b) 小便器冲洗阀

图 4.2-20　延时自闭冲洗阀

冲洗阀由铜合金材料制造。当搬动扳把（或按按钮）时，阀芯移位，阀门出水，在延时机构作用下，阀芯逐渐复位，此时出水量基本不变，当达到延时整定值时，阀芯复位，水流关闭。用自闭阀可省去坐便器水箱及配件。自闭阀要求供水水压不低于 0.05 MPa，否则不能正常工作，出水量也不能满足使用要求。用于坐便器时，公称通径 20 mm 的用于冲落式便器，公称通径 25 mm 的用于虹吸式坐便器。为给存水弯二次充水，在虹吸式坐便器中必须安装二次充水装置，供水管路管径应比冲洗阀的连接管径大 1/4。技术条件可见 JG/T 3040.2《液压缓闭式冲洗阀》标准。

5）感应式水嘴　感应式水嘴是利用红外线感应原理自动启闭水流的水嘴，与洗面器和小便器配套使用，配有红外感应器、控制装置和定流量电磁阀。用于洗面器时，人手放到水嘴下，感应装置开启电磁阀，水嘴自动出水，当手离开水嘴后自动关闭水。此水嘴适用于医院及公共场所的卫生间，具有防止交叉感染和节水效果显著的特点，用于小便器时，一般在人进入和离开时各冲水一次。技术要求见 CJ/T 3081《非接触式（电子）给水器具》标准。

6）洗面器的水嘴　洗面器的给水开关原多为螺旋升降式结构，现已趋向淘汰，采用陶瓷片密封结构。按用途分为单路水嘴（冷或热）和冷热水混合水嘴。按产品外部结构可分为单手柄（手轮）和双手柄（手轮）两种。《陶瓷洗面器普通水嘴》标准（JC/T 758）要求洗面器水嘴用铜合金制造，铸件不得有缩孔、裂纹及气孔。开、关时手感平稳、轻便。冷热水应标标志（冷水用蓝色或"C"字，热水用红色或"H"字）。表面要镀镍、铬，镍层厚度不小于 5 μm。产品在 1.47×10^4 Pa（0.15 kgf/cm^2）的水压力下，全开时的流量应不小于 0.2 L/s。产品应经水压试验，在 0.59 MPa（6 kgf/cm^2）稳定压力下，持续时间大于 30 s，密封性不变。还需经 0.88 MPa（9 kgf/cm^2）水压的强度试验，持续时间大于30 s，阀体应无渗漏。

陶瓷片密封水嘴是近年开发出的节水型水嘴，用精密加工的陶瓷片作为密封和调节水量的零件。产品有方便、快捷、可靠的特点。手柄只要旋转 90°，即可全开或全关。阀件一般用氧化铝瓷，其硬度高，密封性能好，产品使用寿命长，标准要求应达 20 万次，采用 95 瓷（Al_2O_3 含量 95%）作阀片的优质产品寿命可达 60 万次。技术条件见 GB 18145《陶瓷片密封水嘴》标准。

7）洗面器排水阀　用于洗面器排水的配件。分塞堵式、提拉式和转芯式。根据返水弯形状又有 S 形、P 形之分（图 4.2-21）。塞堵式用胶塞控制排水，拔出胶塞即排水，胶塞用链条栓在洗面器上。提拉式是在提拉或按压手柄时，通过杠杆系统使排水阀瓣下落（关闭排水）或升起（排水），外形美观，使用方便，与高档水嘴配用。转芯式排水阀瓣为一个可旋转的阀板，周边镶 O 形密封圈，阀座内圈呈球面状，阀瓣在水平状态时，关闭排水，用手拨转阀瓣离开水平状态时，即排水。此型排水阀结构简单，使用方便可靠，档次较塞堵式高，现家庭常用。洗面器的排水管上均设返水弯，以隔污水管中异味。P 形排水阀的出水管伸入墙内的污水管中，墙壁与排水管靠护盘敷盖；S 形排水阀的出水管插入地面的污水管内，排水管与地面也可设护盘。排水阀技术条件见 JC/T 932《卫生洁具排水配件》标准。

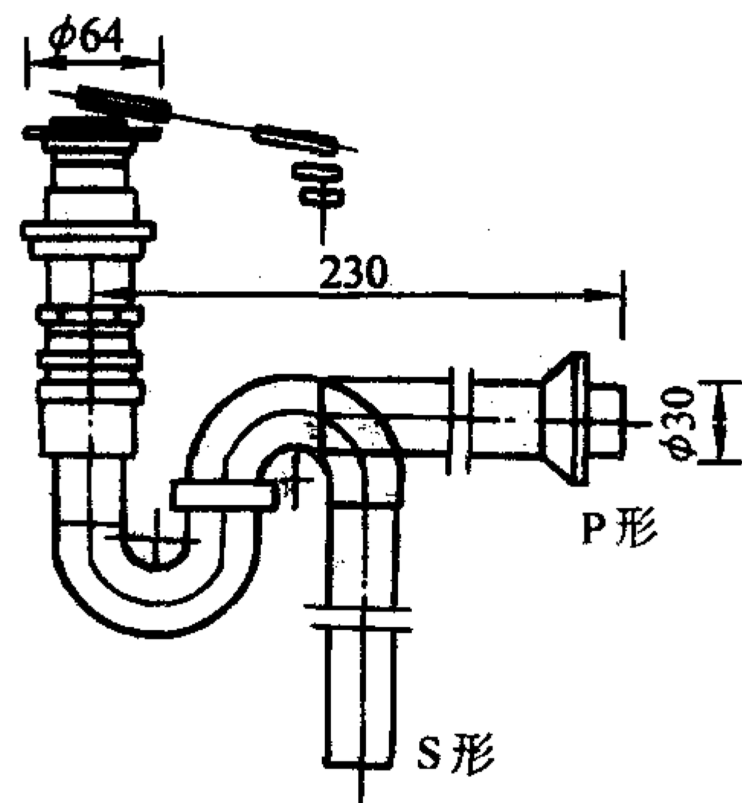


图 4.2-21　洗面器返水弯

2.8　卫生陶瓷配套产品

1）浴缸　浴缸是卫生间的重要设备，以前有有釉陶瓷质浴缸，虽保温性好，易清洁，但因形体太大，加工难，施工与使用中易碎，已被淘汰。现浴缸材质有铸铁搪瓷、钢板搪瓷、工程塑料（压克力和热塑性塑料）、玻璃钢、人造大理石、人造玛瑙、水磨石等。与坐便器、洗面器等卫生陶瓷配套使用。铸铁搪瓷浴缸历史久、牢固易洁、寿命长、档次高、用量大。钢板搪瓷易洁、价较廉，但使用稳固感稍差。人造石用有机和无机材料复合而成，外观华丽光洁，有高档感，但清洁性稍差，表面不太耐磨，使用时间稍长后光泽度下降。压克力浴缸用有机玻璃板热弯而成，加工方法简单，可成形复杂形状，外观漂亮，有高档感，价格相对便宜，发展势头强劲，现按摩浴缸等超大型浴缸都用此材质。浴缸有多种规格，应根据卫生间大小选用。

按摩浴缸又称冲浪浴缸，是浴缸的新品种，使沐浴不仅限于清洗，而兼有消除人体疲劳和愉悦精神的功能。它是靠马达驱动循环水泵，使水从喷水器喷出，形成水射流或旋涡流动，对人体达到按摩及物理治疗效果，为加强此效果，还有用马达带动气泵，产生气泡，在喷头处与水流混合，形成喷流式与气泡式结合，水流与气流量在喷头处可调。按摩浴缸体积大，档次高，价格昂贵，对安装施工的要求也高。

浴缸也需与给、排水配件配合使用。给水嘴有与洗面器相同的，也有较复杂的带换向阀（分配器）的，按或拉分配器手把时，水流可进入浴缸或进入淋浴喷头。浴缸排水阀有塞堵式、按压式、扳把式和转轮式四种。塞堵式用橡皮塞，简单，低档。按压式阀瓣有关闭及升起两个位置，用脚踩操作，压阀瓣一次为关，再压一次为开。后两种用扳把或转轮操作，通过杠杆机构使阀瓣升降，档次亦高，但结构较复杂。浴缸排水阀均带溢流装置。

2）淋浴间　卫生间内单独隔出的由浴屏（淋浴门）、淋浴盆、淋浴器及相应的给排水配件组成的淋浴空间，又称淋浴房。由于其方便卫生、快捷节水、保温节能、占地面积小、适用性好、可定制加工、安装简便、价格适中、可使卫生间干湿分开，因而越来越受现代人欢迎。

淋浴盆如前述（2.5（8）），有多种材质、大型的多用压克力。浴屏最简单的是用串在浴帘杆上的防水布帘或塑料布帘，其价廉低档。现流行的是用压克力板或钢化玻璃加金属框制浴屏和浴门。浴门有推拉式和平开式，较高档的门与门框间用磁条吸合，以确保门缝处不往外漏水。淋浴器由进水控制阀、给水管和喷头组成，有固定式和可移动式，现代多功能喷头可调节喷出散花状、集束状、断流状（按摩型）和细雾状等不同的水流方式。在公共场所，一般采用机械式或非接触式自动开关阀（脚踏式、红外感应式），以达到节水目的。

与浴缸一样，在淋浴设备上也出现了兼有清洗与按摩健体功能的高级电热淋浴组合——电热淋浴柱。它有上、中、下部位多个可调方向的喷头、用集束或针刺式强劲水流，可对人的头、肩、背、腰等部位多角度按摩、冲浴。此类设备有的还可施放蒸汽，可预热空间，又可蒸汽桑拿，有的还兼放音乐，功能极为优越。

编写：陈爱芬（中国建材研究院）
杨洪儒（中国建材研究院）

第3章 电工陶瓷

习惯上，常把电工陶瓷当作电瓷。电工陶瓷主要是指用于生产高低压电力绝缘子的电瓷材料，是最早使用的陶瓷结构材料和绝缘材料之一。因为电瓷材料的机、电、热和抗老化性能较为适宜，从制造工艺技术和经济上也能实现商业化生产，所以电瓷材料在电工领域很早就得到广泛的应用。高低压绝缘子生产使用的原料、工艺与传统陶瓷相似，因而被认为是一种传统陶瓷产品。

三十多年来，我国电瓷制造业发生了深刻的变化。材料种类、工艺技术和装备、产品种类等得到长足的发展。在材料上经历了从长石-石英-黏土三元系为主的普通硅质瓷发展到长石-煅烧矾土-黏土为主的铝质高强度瓷，弯曲强度达到160 MPa以上，与世界先进水平相当。在工艺上，高压产品从单一的湿法生产发展到等静压成形的干法生产。产品种类从低压、中压产品发展成高压和超高压交直流产品。生产工艺装备也从简单到复杂。

在20世纪60年代之前基本都是普通硅质瓷，60年代初至中期用高硅料小批生产的空气断路器瓷套运行良好，而70年代初用高硅料生产的160 kN悬式绝缘子和220 kV空气断路器瓷套，70年代和80年代初接连发生事故，高硅质瓷逐渐被各厂淘汰。原因是高硅质瓷的原料和制泥工艺、烧成工艺要求较高，难于保证，此外我国的矾土资源丰富，所以高硅质瓷在我国电瓷行业重新被广泛采用的可能性已基本不复存在。从60年代起电瓷行业开始研究用煅烧铝矾土来提高电瓷瓷质强度，至70年代逐步用煅烧矾土高铝瓷配方生产高强度悬式、棒形绝缘子和断路器瓷套。提高坯料中的Al_2O_3含量大大改善了瓷材料的机电热性能，而用煅烧铝矾土引入电瓷配方既能提高Al_2O_3含量、改善性能，又适合我国国情，所以20世纪80年代开始，用铝矾土质高铝配方得到普遍使用，使我国电瓷材料性能达到了一个新的水平，这也是将来很长时期内将被采用的配方系统。由于产品成本问题，用煅烧工业Al_2O_3代替煅烧铝矾土的情况不会大范围内发生。在技术上我国已具备110 kV、220 kV、330 kV、500 kV、750 kV等级的电瓷产品的生产能力，这与电瓷材料性能的提高密切相关。现在普通硅质瓷材料和铝质高强度瓷材料在性能方面都达到了IEC国际标准。目前大多数工厂根据产品性能的要求，都具备普通瓷和高强度瓷两种或两种以上的配方。到20世纪70年代末至80年代初，我国电瓷工艺借鉴先进经验和技术，在制瓷工艺技术上有一个比较大的进步，发展成较成熟的区别于其他传统陶瓷生产的配方、工艺技术体系。

我国电瓷生产设备经历了三个发展时期，第一个时期是20世纪50年代末60年代初，大量引进和仿制前苏联电瓷生产设备，因当时国内的设计和机加工能力都比较落后，所以仿制并不很成功。第二个时期是20世纪60年代中期到70年代中期，此时期是一个技术革新时期，前期发展以各电瓷厂为主，发展集中于成形设备。到后期，国家指定了电瓷专用设备生产研究厂家，与电瓷厂共同合作，在真空炼泥机上取得了进展。第三个时期是20世纪70年代末80年代，这个时期，随着铝质瓷的应用，材料问题得到解决，是电瓷产品向超高压发展的时期，因为专用大型设备无法解决，所以国家进口大量的高端瓷绝缘子。在这种压力下，先后引进ϕ800 mm，ϕ1 100 mm真空炼泥机和大型仿修坯机，高速等温烧嘴梭式窑等。1984年引进了第一条等静压棒型支柱绝缘子生产线。这个时期是一个引进的高峰时期。到目前为止，我国在电瓷专用设备的生产上，包括等静压生产设备和窑炉，大部分在国内都已解决。

随着现代陶瓷的发展和电力系统的需要，电工陶瓷已不仅仅限于传统意义上用于制造高低压绝缘子的电瓷制品，已扩大到某些现代陶瓷制品，如用于制造避雷器用的ZnO压敏电阻、SiC压敏电阻、$BaTiO_3$高压陶瓷电容器、ZnO线性电阻等。

目前在我国电瓷行业已更名为绝缘子避雷器行业。尽管电瓷绝缘子在产量上占有绝对优势，但“电瓷”两字已不能概括电工陶瓷行业的全部内涵，电瓷行业已从纯无机材料领域步入有机复合材料领域。从材料角度来看，绝缘子避雷器大体可分为瓷绝缘子、玻璃绝缘子、有机复合绝缘子、SiC避雷器、ZnO避雷器，对应于电瓷材料、玻璃、有机及有机复合材料、功能陶瓷材料。目前SiC避雷器已逐步退出运行，其余四类材料并存。作为金属氧化物避雷器的核心部件，ZnO压敏电阻在很长时间内将是避雷器制造的首选材料。与避雷器相比，电瓷绝缘子、玻璃绝缘子及有机复合绝缘子之间的竞争和调整正处于进行之中。瓷绝缘子在今后若干年内仍占国内市场的主导地位，主要原因如下：我国已积累近90年数千万件的运行经验；国家标准及工艺规范经多年证明十分有效和稳定；在线检测技术成熟，用户对其设计和生产十分了解。但其固有的缺点：笨重、易碎；瓷材料的亲水性表面使瓷绝缘子及瓷套式避雷器耐污性能差，靠改进伞形增大爬距，不仅加大了制造难度和成本，耐污性能也改进不多；运行维护工作量大，费用高，电压等级越高，矛盾越来越突出。这些缺点给复合绝缘子的发展提供了机会。

电瓷产品主要由瓷件、金属附件、胶合剂等组成，如图4.3-1所示。

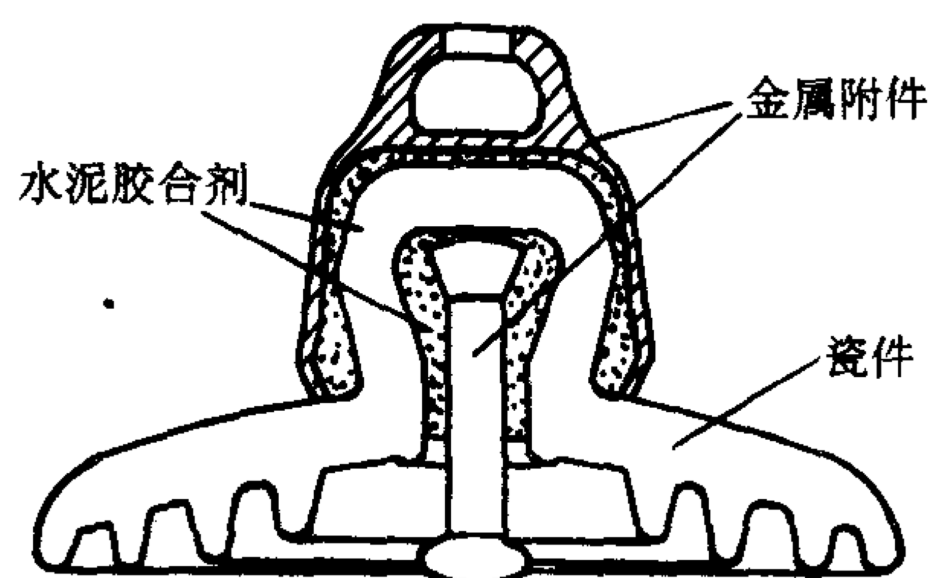


图 4.3-1 悬式瓷绝缘子结构示意图

电瓷是由长石、石英、黏土和矾土等天然矿物原料，按照一定的配比、用与传统陶瓷基本相同的各种加工工艺制成的陶瓷制品。电瓷材料的质量取决于所用原料、配方和加工工艺等。原料、配方和加工工艺相辅相成，决定了陶瓷材料的显微结构，即物相的种类、分布、大小和数量。显微结构最终体现为电瓷材料机、电、热性能的优劣。反之，陶瓷材料的物理化学特性主要由所构成的微观结构的物相种类与数量所决定，而影响陶瓷微观结构的因素是所用的原料、配方、制泥、成形和烧成等加工工艺。在传统陶瓷中，电瓷材料对机电热性能的要求是较高的。在力学性能、电学性能和热学性能中，制约电瓷产品发展的首要问题是力学性能，这也是制造工艺技术所关注的首要问题。

瓷绝缘子釉主要考虑的是功能性，装饰性处于次要地位；在满足性能要求的前提下，装饰问题，更准确地说是表观质量问题，成为一个很重要的问题，越来越为用户和生产厂家所重视，但与其他传统陶瓷相比，表面质量受重视的程

度远远不足。

高压瓷绝缘子胶合剂大多是水泥胶合剂，在连接金属附件中起到关键作用。瓷砂黏附于瓷体上，起传递机械负荷的作用，如何保证瓷砂与瓷体、釉、上砂釉热膨胀系数和化学性质的相容性上的合理搭配，是电瓷产品一个非常重要的问题。

电瓷发展的原动力是输变电及电气自动化技术的发展需要。输变电及电气自动化技术的发展方向决定了电瓷的发展方向，而满足输变电及电气自动化技术发展的需要，便是绝缘子工业发展的目标。电瓷行业的现状就是这种需要和满足需要的体现。

输变电及电气自动化技术的发展将与世界电力网发展的趋势一样，向特高压输变电以及自动化与智能化方向发展，交流系统标称电压将达到 1 000 kV；直流输电所占份额增加，系统额定电压为 ± 500 kV。此外，高压输变电网的建设面临着越来越大的环保压力，可供线路走廊用地日趋减小，紧凑型输电线路成为解决这一问题的趋向；日益严格的防无线电污染要求，也要求输变电设备的电晕和局部放电水平减到最小。因此，紧凑化、大容量输变电技术和无电晕、低无线电干扰水平的高可靠性产品是输变电及电气自动化技术发展的要求。电压等级的提高，要求电瓷产品的外形尺寸增大，可靠性提高。单从材料的水平来看，我国的电瓷材料性能与国际上的普遍水平几乎没有什么差异，但材料性能在产品上的利用率远低于国外先进水平。因此，要使产品大型化、材料力学性能利用率提高，除了设计上采用有效的统计分析和科学的许用应力选择外，根本的问题是提高制造的工艺技术和制造设备水平。

1 电瓷材料的分类和性能

国家标准 GB/T 8411《陶瓷玻璃绝缘材料》中依据成分和性能，将陶瓷和玻璃绝缘材料共分成九组陶瓷材料、七组玻璃材料、一组玻璃陶瓷材料和一组玻璃结合云母材料。其中电瓷材料被分为两大类六小类，一大类是硅质电瓷材料，另一大类是铝质电瓷材料；硅质电瓷材料有普通瓷 C100 和方石英瓷 C112、干压成形普通瓷 C111；铝质电瓷材料分为中强度铝质瓷 C120、C121 和高强度铝质瓷 C130 六种，如表 4.3-1 中所示。其中高压电瓷中用到 C100、C112、C120、C121、C130 五种，低压复杂形状电瓷产品通常用 C111 类。分类是按电瓷材料的机械强度和材料中 Al_2O_3 含量的多少来进行的，见表 4.3-2。

表 4.3-1 电瓷材料的分类

亚组	材料类型	组成	其他特性	主要用途
C100	硅质瓷 可塑工艺	石英基，长石熔剂	不渗透 可无釉使用	高张力负荷和低张力负荷绝缘子
C111	硅质瓷 压制工艺	石英基，长石熔剂	有一定的开口气孔 通常需上釉	低张力负荷绝缘子
C112	方石英瓷 可塑工艺	含方石英，方石英由高硅黏土和/或煅烧氧化硅产生	不渗透 可无釉使用	高张力负荷和低张力负荷绝缘子
C120	铝质瓷	长石熔剂 氧化铝部分取代石英	不渗透 强度 > 110 MPa	高张力负荷和低张力负荷绝缘子
C121	铝质瓷	长石熔剂 氧化铝部分取代石英	不渗透 强度（上釉）> 140 MPa	高张力负荷和低张力负荷绝缘子
C130	铝质瓷	非耐火材料，长石熔剂 氧化铝为主要的骨架颗粒	不渗透 强度（上釉）> 160 MPa	高张力负荷和低张力负荷绝缘子

表 4.3-2 电瓷材料的种类与性能

项目			组	C100					
			种类	碱金属铝硅酸盐					
			亚组	C110	C111	C112	C120	C121	C130
性能		符号	单位	硅质瓷 可塑	硅质瓷 压制	方石英瓷 可塑	铝质瓷	铝质瓷 中强度	铝质瓷 高强度
开口（显）空隙率，最大值（体积分数）		P_a	%	0.0	3	0.0	0.0	0.0	0.0
体积密度，最小值		ρ_a	mg/m³	2.2	2.2	2.3	2.3	2.4	2.5
弯曲强度，最小值	未上釉	σ_{ft}	MPa	50	40	80	90	120	140
	上釉	σ_{fg}	MPa	60	—	100	110	140	160
弹性模量，最小值		E	GPa	60	—	70	—	80	100

续表 4.3-2

项目			组	C100					
			种类	碱金属铝硅酸盐					
			亚组	C110	C111	C112	C120	C121	C130
性能		符号	单位	硅质瓷 可塑	硅质瓷 压制	方石英瓷 可塑	铝质瓷	铝质瓷 中强度	铝质瓷 高强度
平均线胀系数	$\alpha_{30\sim100}$（30~100℃）		$10^{-6}K^{-1}$	3~6	3~5	6~8	3~6	3~6	3~7
	$\alpha_{30\sim300}$（30~300℃）		$10^{-6}K^{-1}$	3~6	3~6	6~8	3~6	4~7	4~7
	$\alpha_{30\sim600}$（30~600℃）		$10^{-6}K^{-1}$	4~7	4~7	6~8	4~7	5~7	5~7
	$\alpha_{30\sim600}$（30~1 000℃）		$10^{-6}K^{-1}$	—	—	—	—	—	—
比热容（30~100℃）		$C_{p30\sim100}$	J/（kg·K）	750~900	800~900	800~900	750~900	800~900	800~900
热导率（30~100℃）		$\lambda_{30\sim100}$	W/（m·K）	1~2.5	1~2.5	1.4~2.5	1.2~2.6	1.5~4.0	1.5~4.0
抗热震性，最小值		ΔT	K	150	150	150	150	150	150
电气强度，最小值		E_d	kV/mm	20	—	20	20	20	20
耐受电压，最小值		U	kV	30	—	30	30	30	30
相对介电常数(40~62 Hz)		ε_r	—	6~7	—	5~6	6~7	6~7.5	6~7.5
介电常数温度系数		$TK\varepsilon$	$10^{-6}K^{-1}$	+600~+500	—	+600~+500	+600~+500	+600~+500	+600~+500
损耗因子20℃时，最大值	48~62 Hz	$\tan\delta_{pf}$	10^{-3}	25	—	25	25	25	30
	1 kHz	$\tan\delta_{1k}$	10^{-3}						
	1 MHz	$\tan\delta_{1M}$	10^{-3}	12	—	12	12	12	15
体积电阻率，直流，最大值	30℃	$\rho_{V,30}$	Ω·m	10^{11}	10^{10}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}
	200℃	$\rho_{V,200}$	Ω·m	10^{6}	10^{6}	10^{6}	10^{6}	10^{6}	10^{6}
	600℃	$\rho_{V,600}$	Ω·m	10^{2}	10^{2}	10^{2}	10^{2}	10^{2}	10^{2}
相应电阻率的温度，最小值	1 MΩ·m	$T_{\rho1}$	℃	200	200	200	200	200	200
	0.01 MΩ·m	$T_{\rho0.01}$	℃	350	350	350	350	350	350

2 电瓷材料配方与显微结构

电瓷材料是制造瓷绝缘子的基础，自20世纪70年代以来，随着500 kV超高压输电线路的兴建，电瓷行业在已由普通硅质电瓷材料的基础上，根据电瓷产品机械强度的要求，将硅质瓷配方组成中的石英被部分或全部铝氧原料取代，称为“铝质电瓷材料”，使电瓷行业可按用户要求，提供不同强度性能的电瓷材料，并用它制造相应技术条件的电瓷产品。前面提到电瓷材料分为两大类：第一大类称为硅质电瓷材料，由三小类组成，C110、C111、C112；另一大类为铝质电瓷材料，由三小类组成，分别为C120、C121、C130。C110、C111两类电瓷材料具有相同的组成，主要因成形方法不同而分类。电瓷材料的组成属于三组分陶瓷，在开发铝质瓷以前的相当长时间中，硅质电瓷材料一直由长石、石英、黏土等三种基本矿物原料配制的，并通过三种原料配合比例的改变、制造机械、电气、抗热振性性能略有差异的电瓷。但限于三种原料本征特性，尤其作为瓷显微结构中的骨架结晶相石英，当冷却时，在573°C的晶相转变点会产生裂纹，因此传统的硅质三成分电瓷材料不可能使电瓷性能产生质的飞跃。用铝氧原料（煅烧铝矾土或煅烧工业氧化铝）代替硅质电瓷材料中的石英原料，得到的铝质电瓷材料可以满足高机械强度电瓷的要求成为发展趋势。铝质瓷因显微结构中有力学性能较石英结晶更高的刚玉晶体；有发育良好并含量又较多的莫来石结晶；Al^{3+}浓度高的玻璃相，使得它的机械强度较硅质瓷高。一般得出高强度铝质瓷试样弯曲强度比硅质瓷提高整1倍。同时，铝质瓷组成中不配入石英原料，或只配入少量石英原料，显微结构中见到的石英颗粒，主要由黏土原料伴入，这样的石英颗粒一般尺寸小，颗粒周边熔融层较宽，当573℃石英晶体高低温相变时，产生的裂纹少且小；加之铝质瓷的制料工艺较严格，一般坯料的球磨细度及过筛细度都较硅质瓷细，所以它的显微结构比硅质瓷均匀。铝质瓷由于组成及制造工艺（主要是制料工艺）的双重关系，所以铝质电瓷的运行可靠性比硅质电瓷好，表现在悬式绝缘子的劣化率低，达到年劣化率0.01%以下。铝质电瓷材料只是在组成中用铝氧原料部分或全部地替换硅质电瓷材料中的石英原料，因此它仍属于三组分陶瓷之列，正因为铝质电瓷材料中的黏土、长石原料基本不变，所以它的电气性能与硅质电瓷材料相似，没有明显的变化。

电瓷配方系统可归于K_2O-Al_2O_3-SiO_2三元系统，按坯料中原材料的组成可分为：钾长石-石英-黏土系统；钾长石-石英-煅烧矾土-黏土系统；钾长石-煅烧矾土-黏土系统；钾长石-煅烧工业氧化铝-黏土系统。

表4.3-3是各种电瓷材料的化学成分。

2.1 普通硅质瓷

普通硅质瓷一般系黏土-长石-石英或黏土-长石-石英-矾土配方，氧化铝含量通常小于30%，为大部分传统电瓷配方，对应于C110类，配方中通常有可塑性黏土和硬质黏土

表 4.3-3 电瓷的化学成分

国别	配方组成	瓷的化学成分/%					坯料颗粒组成/%				备注
		SiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3 + TiO_2$	CaO + MgO	$K_2O + Na_2O$	>20 μm	>10 μm	>5 μm	<5 μm	
中国	黏土-长石-石英	70~74	19~24	1.0~1.2	0.6~1.0	3.0~4.0	16~21	33~36	50~53	47~50	C110 C111 C112
中国	黏土-长石-石英-煅烧铝矾土	65~69	24~27	1.5~2.0	0.6~0.8	4.0~5.0	15~18	31~35	42~47	53~58	C120 C121
中国	黏土-长石-煅烧铝矾土类型	38~54	39~54	2.5~4.5	0.5~0.7	3.5~4.5	5.5~7.6	19~24	33~42	58~67	C130
法国	黏土-长石-石英-氧化铝	63~65	27~30	<1.0	<0.4	3.5~4.0					C120
法国	黏土-长石-氧化铝	33~37	56~58	<1.4	<0.4	2.7~3.0					C130
日本	黏土-长石-石英-氧化铝	69~72	24~27	<1.5	<0.8	3.0~7.0	3.0~7.0	19~23	36~42	58~64	C120
日本	黏土-长石-工业氧化铝类型	65~68	26~29	<1.5	<0.8	3.8~4.0	2.0~6.0	19~23	43~49	51~57	C120

45%~55%、长石 20%~35%、20%的石英。为了增加强度，在上述配方基础上引入煅烧矾土 3%~10%而得到黏土-长石-石英-矾土配方，瓷质弯曲强度 80~95 MPa。江西、湖南一带由于含砂云母类黏土储量丰富，因此配方中不加石英或长石或两者都由含砂云母类黏土取代，一般这种配方其瓷质强度较低。普通硅质瓷主晶相为石英和莫来石，通常用于生产 100 kN 及以下悬式产品和 220 kV 及以下的棒形绝缘子和各类瓷套。近年来有些电瓷厂发现产品强度的裕度不大，因此有些产品如 XP-70 悬式，110 kV、220 kV 棒形等产品已改用中强度铝质瓷或高强度铝质瓷配方生产。

图 4.3-2、图 4.3-3 是我国普通硅质瓷加入少量煅烧铝矾土配方的典型显微结构照片，硅质瓷主要晶相为石英，石英颗粒边缘为石英熔融边，形成富硅玻璃边，其次为莫来石，石英颗粒多在 5~30 μm，莫来石多为粒状和针状，大小在 1 μm以下，在石英颗粒大于一定尺寸（一般为 30 μm）时，在石英颗粒内部和边缘均产生微裂纹，这是应该避免的，也是我国普通电瓷存在的一个明显不足。目前我国普通瓷的最大问题是瓷质结构颗粒不匀，粒度偏粗并常有大石英颗粒和大杂质气孔存在。从表 4.3-3 中可看出，普通料颗粒度 >20 μm的颗粒占 15%~21%，而日本仅为 3%~7%，普通瓷的弯曲强度比日本普通瓷低 10~30 MPa。

在普通电瓷中有一类半干压成形的瓷 C111，是生产形状复杂的低压电瓷产品，坯料水分一般在 10%~12%，配方对黏土的可塑性要求不高，甚至可用瘠性原料。这种材料的开口气孔率较高，通常需要上釉后使用。除了气孔相外，其他显微结构特征与普通瓷相当。

2.2 高硅瓷

在坯料中引入 30%~40%石英的配方或瓷中含 SiO_2 量 71%~75%的配方称为高硅瓷 C112。高硅瓷的主晶相是方石英，因此方石英为主晶相的高硅瓷也称方石英瓷。高硅料可以直接引入石英提高坯中的硅含量，也可采用含硅量高的黏土提高坯料中的硅含量。我国电瓷配方在高硅料的发展上道路坎坷，有过多次严重教训。

高硅料的强度理论为石英应力理论，该理论认为瓷坯中

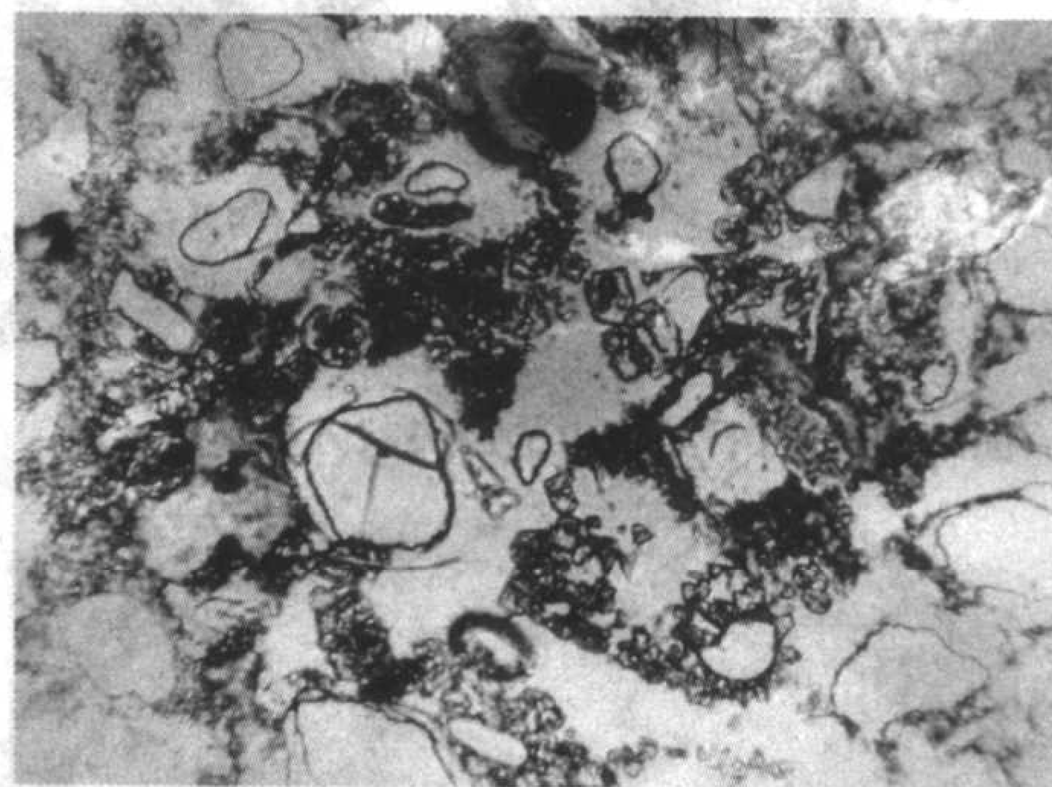


图 4.3-2 普通电瓷的显微结构（×800*）

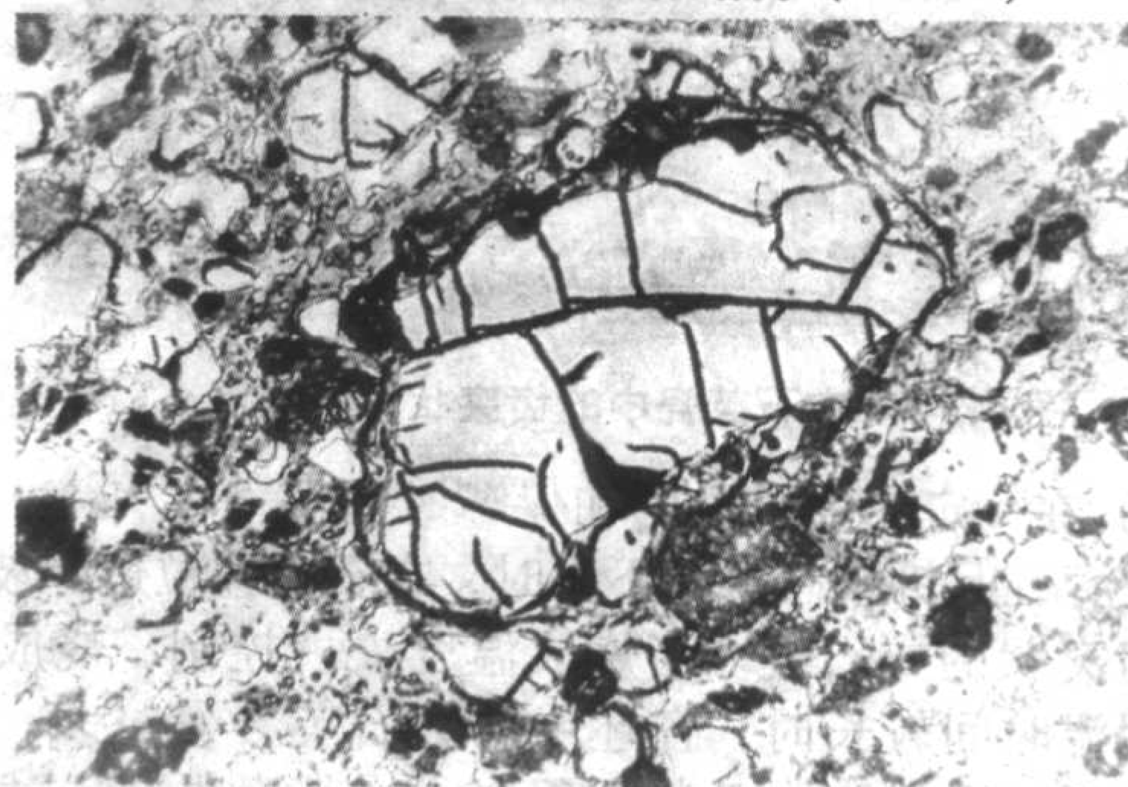


图 4.3-3 大颗粒石英的微裂纹（×800）

石英颗粒与玻璃相的热膨胀系数不同，加上冷却时方石英晶体在 218℃左右的相变使体积收缩达 2.8%，故在冷却过程中，石英晶体的收缩比玻璃相大，它们之间产生了预应力即由方石英较大的收缩使周围的玻璃相受到一种切向压应力，石英颗粒内受到径向张应力的作用，从而加强了石英颗粒边缘的玻璃相使瓷坯的强度提高。试验表明石英颗粒尺寸在 10~30 μm 时，可获得最大的压应力，当石英颗粒大于某个临界尺寸时，石英因张应力达到其破坏强度而开裂，使大颗粒石英适得其反地成为一种缺陷。

一般来说方石英生成的途径有三条：一是石英晶体直接转化而成，即由石英颗粒表面，受液相质的浸入，在石英颗粒周边生成齿突状的方石英层，如图 4.3-4、图 4.3-5 所示；

二是黏土矿物的高温分解产物（无定形的 SiO_2）转化而成，石英颗粒在 5 μm 以下；三是石英玻璃或高硅玻璃相中析出。高硅配方在烧成温度较高、保温时间较长、配方中熔剂含量较低、石英颗粒较细的条件下，在坯体中含有一定的 Na^+、Mg^{2+} 等离子条件下和在配方中加入瓷粉、蒙脱石、叶蜡石等高硅物质条件下容易形成。

如上所述方，石英晶体由于大的热膨胀系数及方石英晶体的相变引起的体积变化，致使其与玻璃相之间产生预应力而提高瓷体强度，但是高硅料当工艺因素改变时会发生下列情况。

1）当石英颗粒大小超过一定范围时，径向拉应力足以破坏石英颗粒本身和其周围的玻璃相时，石英颗粒本身和其周围的玻璃相都有可能产生裂纹，如图 4.3-4、图 4.3-5 所示。颗粒愈大，裂纹愈多，有时裂纹呈环状，裂纹在受力时扩展到一定程度，裂纹与裂纹之间贯通，直至与大气相通发生瓷体吸红，电阻值骤降并击穿。因此要防止这种不适当的应力，在高硅料中一定要控制石英的颗粒尺寸和大颗粒石英数量。

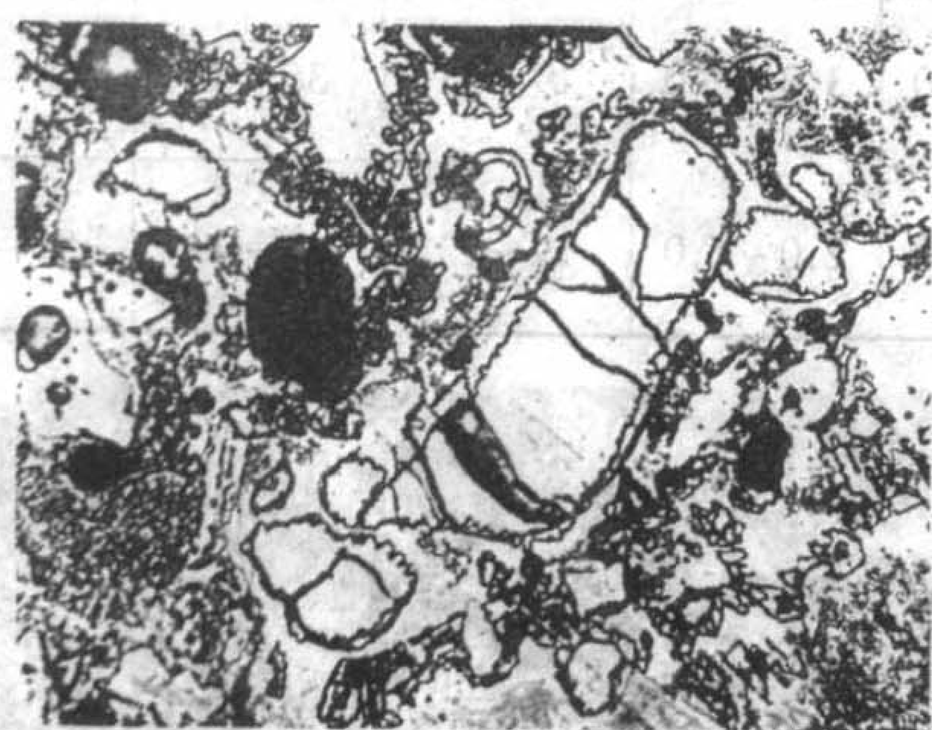


图 4.3-4 方石英瓷中的齿突状方石英（×800）

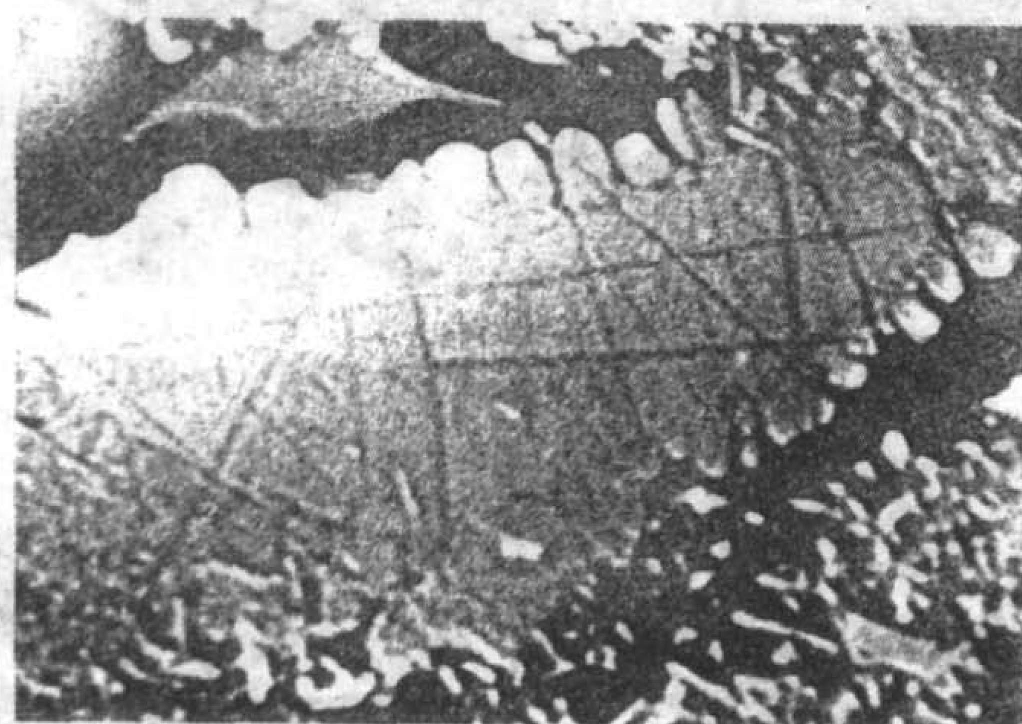


图 4.3-5 方石英瓷中的齿突状方石英（×1 600）

2）在一定的烧成温度和保温时间下，有 Na^+、Mg^{2+} 催化离子存在且钾钠总量又不高时，在石英颗粒边缘玻璃相中形成齿突状的方石英。当烧成温度失去控制、烧成温度较高、保温时间较长时，瓷坯中的方石英含量过多，颗粒过大，使瓷体的热膨胀系数变得过大，其后果与上述情况相同，因此要严格控制烧成制度。

我国电瓷行业目前从原料开采到加工都有待提高，方石英瓷从制坯到烧成工艺要求很高；另一方面，高硅配方的强度毕竟有限，因此在我国电瓷行业，高硅瓷配方已基本不采用。

2.3 铝质瓷

在习惯上，将用铝矾土取代大部分石英而得到的钾长石-石英-煅烧矾土-黏土系统得到的瓷称为中强度铝质瓷，这一类瓷对应于 C120、C121 类，煅烧铝矾土用量在 10%～25%。用煅烧铝矾土全部取代石英所得到的钾长石-煅烧矾土-黏土系统习惯上称为高强度铝质瓷，铝矾土的用量在 25%～45%，对于等静压成形煅烧铝矾土的用量还可以更高，这类瓷对应于 C130 类。

铝矾土经煅烧后产生 80%～85%的刚玉晶体，其余为莫来石晶体和玻璃相，当煅烧铝矾土加入到瓷坯中，刚玉晶体由于活性很小，经瓷坯烧成后绝大多数以刚玉的形式留在瓷质中，主晶相为刚玉和莫来石，它们有时呈镶嵌结构能很好地提高瓷质强度。刚玉结晶的弹性模量和抗弯强度远比石英要高，在受热状态下无体积变化，因此以刚玉为主晶相的高铝瓷具有良好的机电热性能。

铝矾土配方的关键因素首先是矾土的类型和级别，其次是矾土的煅烧温度，最后是矾土的细度。这三个因素实际是反映了在相同煅烧矾土用量下，瓷材料中刚玉晶体的多少、生长情况和团聚大小。

由于瓷坯显微结构中结晶相的种类和含量是决定强度高低的主要因素，所以对于矾土质铝质瓷来说，煅烧矾土中的晶体数量和种类特别重要。而矾土的类型和级别决定了煅烧矾土的晶相种类和数量。莫来石的理论成分为 Al_2O_3 71.8%、SiO_2 28.2%，因此当在生矾土中的 Al_2O_3 高于 72%（去掉灼减量，煅烧矾土的 Al_2O_3 约合 84%～85%），这时刚好在刚玉-莫来石相区。对 D-K 型矾土，因组成中含有部分高岭石，在煅烧时形成较多的二次莫来石，呈连锁网络状而构成骨架，刚玉则分布在莫来石骨架间，这种结构强度较高；对于 D-I 型矾土，如 Al_2O_3 愈高，生成刚玉量愈多，D-I 型矾土中由于无高岭石矿物存在，另有 K_2O 与 SiO_2 形成液相，抑制了二次莫来石的生长，因此 D-I 型煅烧矾土的显微结构以刚玉晶体为主，铁钛杂质含量增多，煅烧时形成较多的玻璃相。不论是 D-K 型，还是 D-I 型煅烧矾土中的 Al_2O_3 含量要等于或高于 85%，这是直接影响高铝瓷瓷质结构的关键。

从铝矾土的加热变化来看，矾土在略高于 400℃温度开始脱水，水铝石脱水后，形成刚玉假相，并在 1 200℃左右转变为刚玉，随着温度升高，晶型不断完善，但矾土中的刚玉晶体的含量不再有大的增加，在温度更高的情况下，因刚玉溶于玻璃相中反而略有下降。矾土必须进行煅烧并且尽量使之反应完全，使矾土的体积密度最高，刚玉和莫来石发育完整。从 D-I 型矾土不同煅烧温度 1 350℃、1 450℃、1 550℃的微观结构来看，1 350℃刚玉晶型为多孔团聚体；1 450℃呈它形晶、半形晶，晶粒发育不完整；1 550℃晶粒发育基本完整，为自形晶即粒状、柱状自形晶，见图 4.3-6。烧结反应完全的另一个意义是：烧结充分的矾土其化学反应完全、活性小，加入电瓷坯料后可改善和稳定坯料的工艺特性，如稳定和降低成形水分，减少坯体收缩，降低成瓷温度等。D-K 型矾土煅烧时能生成较多的二次莫来石，体积发生膨胀，组成中 K_2O 含量又很少，所以其烧结温度比 D-I 型高。当矾土的 Al_2O_3 达到≥85%时，可用真密度来衡量矾土的煅烧温度是否在合适的范围之内，一般来说，D-I 型真密度≥3.5 g/cm³、D-K 型真密度≥3.6 g/cm³ 时，它们的煅烧温度是合适的。

煅烧矾土是高强度瓷显微结构中作为骨架的主晶相刚玉的来源，当矾土煅烧完成后，除刚玉晶体的完整程度外，刚玉晶体在瓷坯结构中的均匀分布和尺寸对瓷材料性能起着十分重要的作用。随着煅烧矾土细度的减小，物相分布逐渐均匀，细磨破坏了带有孔洞的蜂窝状刚玉团聚体；细磨使刚玉尺寸不断减小，刚玉尺寸在 10 μm 以下，5 μm 以上时，瓷材料的强度最高。此外应当注意的是，随着矾土颗粒度的减小，颗粒比表面积增大，坯料成形水分、体线收缩，干燥孔隙等增高；干燥强度和烧结起始温度下降，烧成温度范围增宽等一系列工艺变化，因此煅烧矾土颗粒的大小对制瓷工艺的影响也不容忽视。矾土颗粒不是愈细愈好，颗粒太细，一方面会引起坯料收缩增加，干燥强度下降给制瓷工艺带来困难。

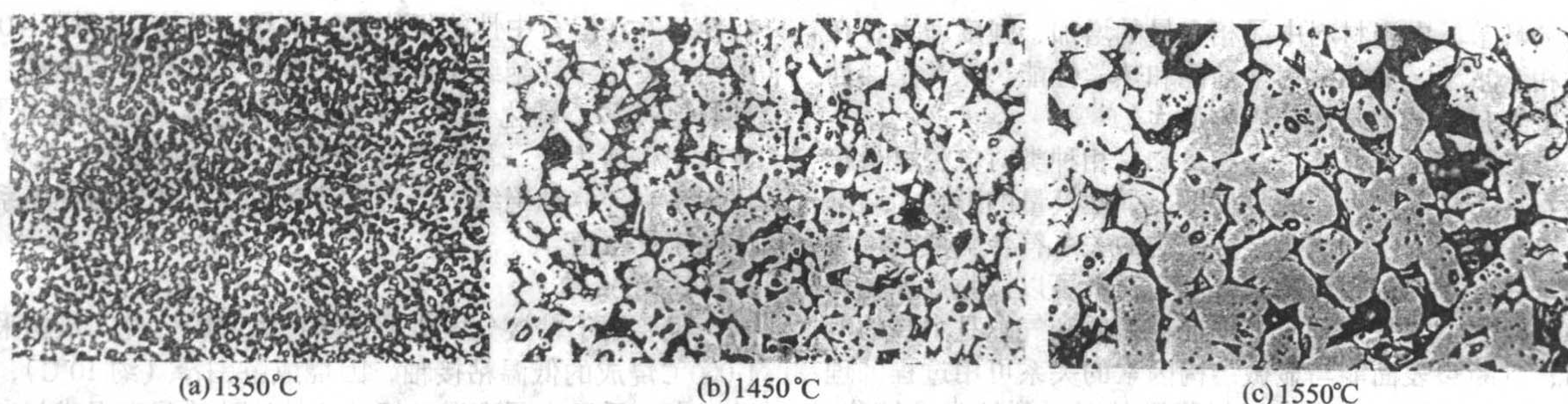
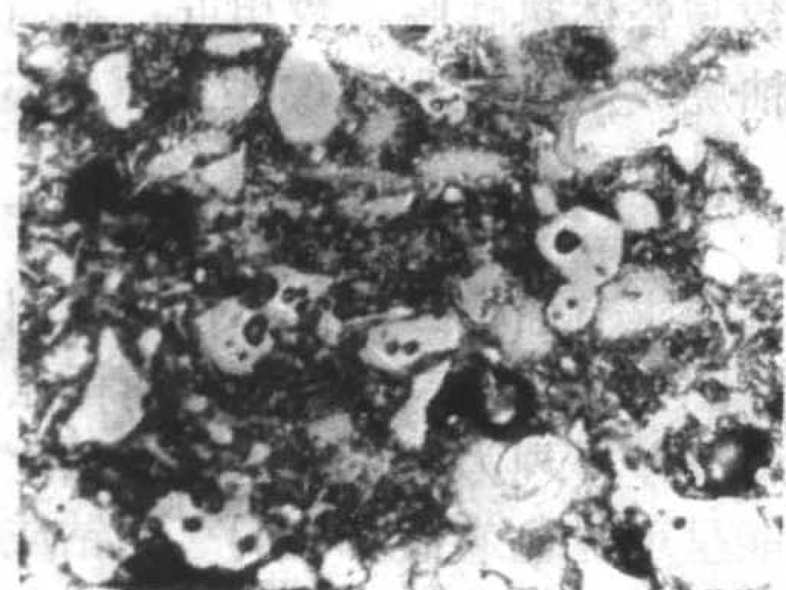


图 4.3-6 D-I型矾土不同煅烧温度的显微结构


图 4.3-7 铝质瓷显微结构（×800）

目前铝质高强度瓷配方中煅烧矾土用量在25%~45%之间，如配方中煅烧矾土用量再增加时，坯料的泥浆、成形性能会受到影响，而且瓷坯中随着烧矾土的含量达到一定的程度，瓷材料的力学性能不再明显提高。当瓷坯中烧矾土用量超过40%、相应晶相含量超过46%左右时，弯曲强度已不呈直线上升趋势，而趋向饱和。图4.3-7是铝质瓷的显微结构照片，可以看出，图4.3-7中还有石英环状裂纹。铝质瓷显微结构中应该控制残留石英的量在1%以下，以提高瓷材料的可靠性。

2.4 高压直流系统用电瓷材料

直流绝缘子的瓷材料劣化问题是比较明显的，目前直流悬式绝缘子劣化率比交流绝缘子至少高一个数量级，劣化原因尚未完全清楚。电瓷产品在直流电场下的长期劣化问题比交流电场下严重的主要关键是瓷材料。当其他条件相同时，在悬式绝缘子头部，电瓷材料组成中的碱金属 Na^+ 迁移，产生局部应力使绝缘子破裂，同时使瓷件内部形成电阻率不同的导电层，引起电场分布不均匀，在直流电场长时间作用下，绝缘子击穿。电瓷材料物相组成中，结晶相和玻璃相体系一般各50%。玻璃相因含有碱金属氧化物，其组织结构比结晶相松弛，所以它的电阻率比结晶相低，电瓷材料的电阻率主要由玻璃相决定。因此，研究瓷坯组成中影响玻璃相电阻率的氧化物种类和含量，是改进直流悬式绝缘子老化的主要方向。

比较成功应用的是，用“压碱效应”，配方中引入二价碱金属离子，效果最明显的是引入1.5%~5.0%的BaO，瓷材料的体积电阻率和产品的绝缘电阻都提高一个数量级。

2.5 电瓷显微结构与力学性能

2.5.1 电瓷显微结构

普通硅质瓷C110、C111显微结构中的物相有石英，莫来石，玻璃相和气孔，此外有些还有少量的刚玉，高硅质瓷C112还含有方石英；铝质瓷C120、C121、C130中则是刚玉，少量石英，莫来石，玻璃相和气孔相。

黏土中生成的一次莫来石发育细密，玻璃相中析出的二次莫来石粗壮呈针状、长针状、棒状等。一般来说，铝质高强度瓷中的莫来石更为粗大，莫来石的尺寸和分布不均匀。较好的情况是一次莫来石发育细密，长石玻璃已扩散形成均匀基质，在基质中莫来石形成晶簇，发育粗壮，分布均匀。

一般刚玉多半呈它形晶、半自形晶，表面带孔洞，呈蜂窝状团聚体。一般单个晶粒在7 μm以下，团聚体在10 μm以下，分布不均匀。晶粒大小不一，小者有2~3 μm，大者超过30 μm，团聚体可超过50 μm，较好的情况是刚玉晶粒多数呈条柱状自形晶，表面光滑，无团聚，以单个晶粒分散为主，尺寸在3~8 μm之间，分布均匀。

普通硅质瓷中的石英颗粒多数呈条、块状，也有呈球状、粒状，熔蚀边宽约1~2 μm，石英以10 μm以下颗粒为多，但常有超过30~100 μm的大石英颗粒存在，分布不均匀，大石英颗粒本身有裂纹，其周围还存有弧形和环状裂纹，并随着石英颗粒的增大而增加。方石英呈齿粒状，石英和方石英的界线不明显，大小一般在10 μm以下，大小15 μm的方石英有裂纹，其周围也有弧形和环形裂纹。

气孔形状不规则，呈圆形、豆状、条状等；杂质气孔较大，可达到30 μm以上。气孔分布不均匀。普通硅质瓷中的气孔平均孔径为8.2 μm左右，平均气孔含量大约在10%左右。高强度瓷平均孔径为9.3 μm左右，平均气孔含量为7.8%左右。

玻璃相形成的基质中间有未扩散开的长石、云母玻璃块，玻璃块大小不一，还有杂质引起的低共熔点玻璃。长石颗粒大小不一，以或隐或显轮廓的假相存在，小颗粒长石熔化成似水滩的玻璃块。

2.5.2 电瓷材料显微结构与力学性能

在电瓷材料的力学性能、热学性能和电学性能几方面，实际应用中，电瓷材料发展的瓶颈问题是它的力学性能问题，因此很早就得到重视。

电瓷材料是一种多相材料，由晶相、气孔和玻璃相组成。电瓷材料显微结构与力学性能的关系即是各相大小、分布及相对含量对力学性能的影响。主晶相种类和大小对电瓷材料的力学性能有显著的影响。电瓷材料的强度与主晶相种类和大小有关。一般认为刚玉的强度和弹性模量高于石英或方石英，并且引入电瓷中不产生显微裂纹而具有较高的强度；晶粒尺寸在某一范围内，石英、方石英或刚玉含量的增加，强度单调上升。对于石英、方石英瓷，当晶粒尺寸超过某一值时，会在瓷中形成显微裂纹，所以在瓷中引入大于该尺寸的石英会使强度下降，且含量越多，强度越低。铝质瓷材料强度随着刚玉晶粒的增大而下降。电瓷材料的主晶相种类和含量强烈影响电瓷材料的弹性模量，在不产生显微裂纹的条件下，弹性模量随着主晶相的模量和含量升高而升高；气孔率对强度的影响表现为气孔的存在使有效承载截面积的减小和气孔引起应力集中，所以陶瓷材料的强度和弹性模量随着气孔率的升高而下降。

对于不同的电瓷发展时期，先后提出了莫来石强度理论、石英预应力理论和刚玉莫来石理论。这些理论的实质问题是，都认为在气孔基本一致的情况下，玻璃相是电瓷材料

最薄弱的环节，电瓷材料中晶相含量的增加，强度增大；在相同晶相含量下，晶相的力学性能和热学性能，尤其是弹性模量对电瓷材料的力学性能影响最大。

系统地研究了气孔率、晶相量和晶相种类对电瓷材料抗弯强度、冲击弯曲强度、断裂韧度、弹性模量的影响，结果表明，电瓷材料力学性能与显微结构的关系符合脆性颗粒增强玻璃基复合材料的相应关系，电瓷材料可以按脆性颗粒增强玻璃基复合材料来处理，其中玻璃基质和气孔是主要的薄弱环节；其断裂表面能与显微结构因素的关系可用过程区理论处理。裂纹扩展过程中绕过增强颗粒时，裂纹尖端钝化，颗粒存在吸收了更多的弹性应变能。在此基础上建立了电瓷材料力学性能与显微结构因素的定量关系，将莫来石强度理论、石英预应力理论和刚玉莫来石理论统一起来，揭示了电瓷材料的强度控制性因素主要是晶相的多少、大小和种类，指出电瓷材料的强度和断裂韧度与晶粒大小的关系在一定晶粒大小范围内存在相反的趋势。

3 电瓷釉和瓷砂

釉是施于电瓷坯体表面上的一层极薄的玻璃体，施釉目的在于改善坯体表面性能和提高产品性能。通常烧结的电瓷，即使在气孔率几乎是零的情况下，瓷体表面仍然粗糙无光，易于污染和吸湿，影响美观和机械、电气、抗热震性能。通过施釉，产品表面就变得平滑、光亮、不吸湿、不透气。为了使釉起到良好的作用，釉的熔融温度要与坯的烧成温度相适应，应有较宽的成熟温度范围（不少于30℃）；釉开始熔化的温度不低于约1 150℃；为了提高瓷的机械强度，釉的平均线胀系数 α 应略小于瓷；适当的熔融性能，熔融后应与坯牢固地结合在一起，不应发生剥落和破裂等缺陷；釉熔融后应有适当的流动度，以提高釉面性能及表面质量；釉还应有适当的化学稳定性，质地应坚硬，不易碰损和磨损。

3.1 电瓷釉的分类

电瓷釉属长石高温釉，成熟温度1 250℃以上。电瓷釉按施于坯体的部位分为表面釉和头部釉；按电性能分为普通釉和半导体釉；按呈色分为无色釉和有色釉；按釉料制备方法归类分为生料釉和熔块釉。电瓷生产一般采用四种釉，即高温长石釉、半导体釉、粘接用釉和商标釉。若制造圆柱头悬式绝缘子还用到头部釉。

3.1.1 高温长石釉

按呈色，有白釉、棕釉、天蓝釉和灰釉。白釉，早期主要用于低压和户内的瓷绝缘子，由于白釉的散热性能好，后来很多高压户外用瓷件也施白釉。棕釉，多用于高压户外绝缘子，因为棕釉吸热快，使瓷件表面水分容易蒸发，可保持瓷表面干燥，减小泄漏电流。天蓝釉和灰釉，主要是国外用，起美化作用，我国施天蓝釉或灰釉的绝缘子大都是出口的产品。

3.1.2 半导体釉

施表面电阻率 $\geq 10^{12}\ \Omega$ 的普通长石质釉（指白、棕等色的表面釉）的绝缘子，电压在其表面（或绝缘子串上）分布很不均匀，这种不均匀性在湿度大或污秽条件下，会使绝缘子闪络，容易产生局部放电，进而导致污闪事故；电压分布不均匀又会引起电晕，而电晕会对无线电通信产生干扰。为了使绝缘子（特别是绝缘子串）表面电压分布均匀，提高电晕电压，施表面电阻率为 $10^6 \sim 10^9\ \Omega$ 的半导体釉，可以改善绝缘子（或绝缘子串）表面的电场分布，防止污闪事故和对无线电通信干扰。

3.1.3 绝缘子施半导体釉

根据需要，可以整个绝缘子表面施釉，也可以部分表面施釉。一般来说，全涂半导体釉的绝缘子具有良好的防污闪特性，并在运行中性能很稳定。半导体釉自20世纪40年代中期开发用于瓷绝缘子至今，已发展有四种体系的釉，分别是氧化铁系、氧化钛系、氧化锑-氧化锡系、二硅化钼系。我国到目前为止，氧化铁系半导体釉的绝缘子、氧化锑-氧化锡系半导体釉绝缘子已有生产和应用，其他两种体系半导体釉未见报道。

3.1.4 粘接釉

主要用于粘接分段成形的单件大套管瓷件。最初采用约1 000℃烧成的低温粘接釉，因烧成范围窄（约10℃），且流动性大，后又有了高温粘接釉。粘接釉的配方组成与白釉相似，如粘接棕釉瓷件，可加入棕色着色剂。配制粘接釉一定要使热膨胀系数与瓷体热膨胀系数相近；釉的熔融温度范围尽可能宽些；釉烧成熔融过程中的釉中气泡应能充分排出；釉应不流出接口外表面。

3.1.5 商标釉

绝缘子上都要求有商标，商标不仅应标明制造厂和制造年、月，同时应图样醒目，字迹清晰。商标以在绝缘子的表面釉上能清晰地反差呈现为主，白色表面釉上的商标釉多采用既耐高温又能呈现蓝色或蓝绿色的氧化钴或氧化铬，将氧化钴或氧化铬以一定比例和白釉粉直接球磨混合；棕色表面釉上的商标釉，主要采用白色氧化锆粉料，也以一定比例和白釉或白色黏土直接球磨混合。商标是由印章印在或丝网印刷在施釉坯件的某一固定部位上。

3.1.6 头部釉

自20世纪80年代以来，我国开展了圆柱头悬式绝缘子的科研和生产，研制出圆柱头悬式绝缘子瓷件头部专用的釉，称为头部釉。其特点是热膨胀系数比瓷小较多，目的是提高瓷件机电破坏强度。头部釉若采用生料釉，釉的热膨胀系数与瓷热膨胀系数配合不尽理想，影响产品机电性能，同时头部上釉部位堆釉现象容易发生；采用熔块釉后，预制熔块已经完成了部分化学反应，热膨胀系数比较容易控制，而且用熔块料配制的头部釉性能比较稳定，上釉釉层厚度也比较均匀。

3.2 电瓷釉的组成和性能

电瓷釉按其作用及不同使用目的，虽然种类多，总的来说，高温长石质白色釉是各种釉的基础组成。引入着色剂，成为色釉；引入半导体金属氧化物或化合物，成为半导体釉；引入熔块，可得到不同的熔块釉。电瓷瓷件的釉层厚度为200～250 μm，烧成后收缩率约25%，这样的釉层厚度，最有利于提高瓷的机械强度。

我国电瓷釉从配方组成来看，其特点是：均以长石、滑石、石灰石作为主要熔剂原料，SiO_2 以石英的形式引入。为了使釉浆保持适宜的悬浮性，引入的黏土量 > 10%；白釉组成是各种色釉和半导体釉的基础釉，天蓝釉是白釉组成中加1%～5%锆钒蓝或钴蓝系列的色素（主要用锆钒蓝）；灰釉是以氧化锆、氧化钴为主配制的熔块作为色剂，以3%～5%的量与基釉配合；氧化铁系半导体釉是由长石，石英，黏土，含 CaO、MgO 的矿物等原料配成，将65%～75%的白釉与25%～35%的 Fe_2O_3、Al_2O_3、ZnO、NiO、TiO_2 一种或多种混合，在适当的温度及气氛条件下焙烧制取；氧化铁系半导体釉是 Fe_2O_3-TiO_2 或 Fe_2O_3-Cr_2O_3-TiO_2 混合物配制半导体釉；氧化锑-氧化锡半导体釉是将95%～99%的 SnO_2 和1%～5%的 Sb_2O_3 混合，在1 000～1 200℃温度下煅烧，将煅烧料25%～35%与65%～75%的白釉球磨混合，制成半导体釉料；头部釉是一种线胀系数小的釉，它20～600℃的线胀系数值是 $3.5\times10^{-6}\sim4.0\times10^{-6}\ K^{-1}$（其他釉线胀系数值 $4.0\times10^{-6}\sim5.5\times10^{-6}\ K^{-1}$），比瓷线胀系数 $5\times10^{-6}\sim6.0\times$

$10^{-6}K^{-1}$小较多，有良好的压缩效应，提高瓷机械强度。釉的线胀系数比瓷的小（$1.0\times10^{-6}\sim2\times10^{-6}K^{-1}$），可提高瓷试样抗弯强度达20%以上。

为保证和提高圆柱头悬式绝缘子瓷件的机电破坏强度，需配制瓷头专用的压缩釉。这种釉的熔块料由长石、石英、滑石、黏土等混合，磨细，烧结，经粉碎后，与长石、石英、黏土、滑石、石灰石等混合磨至一定细度的釉浆料，施于圆柱头悬式绝缘子头部。该釉线胀系数低的主要原因是化学成分中有较高MgO含量，生成堇青石。

按我国电瓷坯件以三角测温锥指示温度SK9～SK11全倒底的区间烧成，电瓷釉的主要性能有耐火度、高温流动度、线胀系数、表面电阻率等。

3.2.1 耐火度

白、棕釉是1 120～1 200℃，瓷釉的光泽度较好；天蓝釉、灰釉、铁系釉、锑锡釉和头部釉是1 180～1 280℃的范围，瓷釉的光泽度较差。

3.2.2 高温流动度

将瓷板斜置20°倾角，视釉珠高温烧成后的流动长度和宽度之和表示，以此作为釉高温黏度大小的量值，我国各厂釉的高温流动度控制在50～70 mm。

3.2.3 膨胀系数

除铁系釉线胀系数较大为$5.0\times10^{-6}\sim5.5\times10^{-6}K^{-1}$外，其他釉在$3.5\times10^{-6}\sim5.0\times10^{-6}K^{-1}$，比瓷线胀系数小，因此都能提高瓷机械强度。电瓷行业生产用的釉基本都可提高瓷试样抗弯曲强10%以上。

3.2.4 表面电阻率

表面釉的表面电阻率$\geqslant10^{12}$ Ω；半导体釉的表面电阻率为$10^{6}\sim10^{9}$ Ω。

我国电瓷制造业的釉配方组成与性能见表4.3-4，化学成分见表4.3-5。

表4.3-4 电瓷釉配方性能

釉	组成/%										性能			
	长石	石英	黏土	滑石	坯泥	瓷粉	石灰石、白云石	着色氧化物	导电氧化物	熔块	耐火度/℃	高温流动度/mm	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	表面电阻率/Ω
白	20～40	20～35	10～30	5～13	0～15	0～20	4～10				1 150～1 200	50～65	4～4.5	$\geqslant10^{12}$
棕	15～35	20～35	10～35	3～10	0～15	0～20	4～14	Fe，Cr，Mn7～10			1 120～1 170	55～70	4.5～5	$\geqslant10^{12}$
天蓝	25～35	20～35	10～20	5～10	0～15	0～20	4～10	Zr，V 1～4			1 180～1 220	50～60	4.5～5	$\geqslant10^{12}$
灰	30～40	25～35	10～20	5～10	0～15	0～20	4～10	Co，Zr，Zn，Mn，Cr3～5	Fe，Ti		1 190～1 230	40～50	4～4.5	$\geqslant10^{12}$
铁系	25～30	20～30	10～20	5～10	0～15	0～20	5～10		Fe，Ti 25～35		1 220～1 280		5～5.5	$10^{-7}\sim10^{-6}$
锑锡	15～20	20～30	10～20	3～10	0～15	0～20	5～10		Sn，Sb 20～35		1 200～1 240		4～4.5	$10^{-8}\sim10^{-6}$
头部	20～30		10～20	3～5			3～5			45～55	1 180～1 220	50～60	3.5～4	

表4.3-5 电瓷釉的化学成分 %

种类＼成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O+Na_2O	着色氧化物	导电氧化物
白釉	66～73	12～16	<0.5	3～4.5	2.5～4.5	4.5～6		
棕釉	65～71	10～15	1.5～2.5	3～5	1～3	4～5	Cr，Mn 3.5～6	
天蓝釉	70～73	12～16	<0.5	3.0～4.5	3.5～4.5	4.5～6.5	Zr，V 1.5～2.5	
灰釉	68～73	11～16	<0.5	3.0～4.5	2.5～4.5	4.5～6	Co，Zr，Zn，Mn，Cr3～5	
铁系釉	50～55	10～12	12～16	3～5	3～4.5	3～4		Fe，Ti 12～18
头部釉	62～66	20～23	<0.5	2～3.5	5～6	5～6		

3.3 电瓷用瓷砂

在20世纪80年代初，电瓷行业开发圆柱头悬式绝缘子，圆柱头悬式绝缘子主要借助于瓷头柱体内外上瓷砂的粗糙面，与水泥胶合剂胶合在一起而承受和传递机械力，这种结构的承力接触面受力时，一般不会产生滑移脱开现象，能充分发挥瓷的机械强度，这是研究瓷砂的原因之一；在同一时期，铝质电瓷材料被普遍采用，然而，生产出的高压、超高压棒形绝缘子及高强度瓷套的弯曲破坏应力值却不高，一般仅达到瓷材料强度的40%左右，说明瓷材料的应有强度水平在产品上没有得到充分发挥，因此如何使产品能充分地利用电瓷材料固有强度，在当时成了电瓷行业一项迫在眉睫的紧要问题，要突破这项工作，主要措施之一是改进绝缘子胶装部位的结构，将棒形绝缘子和套管的锥形胶装表面的滚（刻）槽或滚花结构，改为圆柱形上瓷砂的结构，这是原因之二。

要充分利用瓷材料的强度，瓷上砂部分所施釉的线胀系数、瓷砂的线胀系数与瓷坯的线胀系数应相匹配，三者的关系应满足：瓷的线胀系数大于瓷砂线胀系数，瓷砂线胀系数

要大于等于釉线胀系数。施在瓷上的釉和瓷砂，在烧成过程中相互反应，形成有如一体的釉砂层。因瓷砂线胀系数和釉的线胀系数相接近，它们之间的残余应力小，瓷的线胀系数大，冷却时收缩大于釉，也大于瓷砂，这样就使釉、瓷砂层处于压缩应力的状态，提高了瓷的机械强度。

瓷砂材料试验成功后，完成了破坏负荷100～300 kN的系列交流圆柱头悬式绝缘子的研制，制备的圆柱形上瓷砂结构试件的弯曲破坏应力平均值达到瓷材料试样强度的60%左右，棒形绝缘子和瓷套的上瓷砂胶装结构在大生产上应用已取得良好效果，目前已广泛采用。

瓷砂材料的配方组成和电瓷材料一样，以长石、石英、黏土等矿物原料为主。为了使瓷砂线胀系数小于瓷的线胀系数，在组成中引入含镁的矿物原料或化工原料，如滑石、镁质黏土或工业碳酸镁等，促使瓷砂显微结构中生成堇青石结晶；又考虑瓷件装配后的瓷砂要与水泥一起承受和传递机械力，在组成中往往有较高的黏土用量，或加入了铝氧原料，使瓷砂材料具有一定的强度水平。瓷砂材料的组成、主要性能及其相应的化学成分范围见表4.3-6、表4.3-7。

表4.3-6 几种瓷砂的配方 %

料别	长石	石英	黏土	煅烧原料		滑石	镁质黏土	$MgCO_3$
				黏土	铝矾土			
1	0～20	10～30	60～70					4～8
2	15～20	5～10	30～60	0～30			10～15	
3	10～15	10～15	45～55		8～20	8～12		

表4.3-7 几种瓷的砂性能

料别	玻化温度范围/℃	抗弯强度/MPa	平均线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	抗热震性/K	瓷试样抗弯强度/MPa	瓷强度提高/%
1	1 230～1 260	90～110	3.7～3.9	190～200	130～200	20～40
2	1 260～1 280	80～90	3.5～4.1	200～210		
3	1 240～1 300	95～105	35～4.1	>170	180～220	26～37

4 电瓷胶合剂

电瓷胶合剂是连接瓷体和金属部件的材料，通常由胶合剂的主体胶结材料、填充料和外加剂组成。它应具有较高的力学性能，应具有良好的耐候性和长期稳定性，不因环境的温度、湿度变化而引起较大的体积变化，不会与金属部件和瓷件发生不良化学反应；此外还应取材方便，无毒无害，使用方便，操作简单。现在使用比较成功的胶合剂有水泥胶合剂、硫黄胶合剂和合金胶合剂，水泥胶合剂有硅酸盐水泥胶合剂和铝酸盐水泥（高铝水泥）胶合剂。在上述几种胶合剂中，我国电瓷行业在高压产品中主要用硅酸盐水泥胶合剂，低压产品主要用硅酸盐水泥胶合剂和硫黄胶合剂，合金胶合剂因成本问题没有采用，在国外瓷线路棒型中采用。

高铝水泥胶合剂的早期强度高，胶装周期短，体积稳定，适合大批量机械化生产；但国内生产高铝水泥的厂家很少，加之高铝水泥后期强度下降的现象没有很好解决，所以在国内用得很少。

合金胶合剂采用低熔点Pb-Sb合金，其特点是胶装速度快，周期短，在瓷和金属间是一个缓冲层，使胶装部位的瓷不容易产生应力集中；但胶装过程中，瓷体要经受较大的热冲击，成本高，一般适用于高铝瓷，国内没有这方面的研究和使用经验。

硅酸盐水泥胶合剂由硅酸盐水泥、砂、减水剂、促凝剂等和水组成，原材料的选择及胶合剂的配比按产品结构和产品强度要求及胶装的生产控制条件来决定，在胶合剂的众多性能中，胶合剂的强度和体积稳定性是核心问题。按JB 4307—86《绝缘子胶装用水泥胶合剂技术条件》，我国硅酸盐水泥胶合剂分为三类，见表4.3-8，表4.3-9是硅酸盐水泥胶合剂的性能指标。

胶合剂的水灰比一般为0.20～0.35，灰砂比一般为2～3，具体多少应依据试验确定。砂的大小为0.5～1 mm。

表4.3-8 硅酸盐水泥胶合剂的分类

类别	名称	组成及工艺特点	主要适用范围
Ⅰ	普通水泥胶合剂	一般以标号为425～525的硅酸盐水泥或普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥为胶凝材料。水灰比、砂灰比要求不严	一般强度要求的高压绝缘子和低压绝缘子
Ⅱ	中强水泥胶合剂	一般以标号为525的硅酸盐水泥或425快硬硅酸盐水泥为胶凝材料，水灰比、砂灰比、养护条件要求严格控制	强度要求高的高压绝缘子
Ⅲ	高强水泥胶合剂	一般以标号为525的硅酸盐水泥或专门生产或挑选的熟料磨配的硅酸盐水泥为胶凝材料，一般都使用水泥外加剂，水灰比、砂灰比、养护条件要求严格控制	强度要求很高的高压绝缘子或超高压绝缘子

表4.3-9 硅酸盐水泥胶合剂的性能指标

性能	单位	指标		
		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
抗弯强度，最小值	MPa	6.9	8.3	10.3
抗压强度，最小值	MPa	53.9	63.7	83.3
弹性模量，最小值	MPa	27 000	31 000	34 000
异常气孔数，最大值 $\phi5$～8 mm $\phi2$～5 mm	个	 1 3	 0 2	 0 0
吸水率，最大值	%	8	6	4
抗拉强度，最小值	MPa	3.9	4.4	5.4
压蒸膨胀，最大值	%	0.08	0.08	0.05
干燥收缩率，最大值	%	0.12	0.10	0.08
低温耐受系数，最小值		0.95	0.99	0.99
抗冻融循环，最小值	次	15	25	30
温度循环耐受系数，最小值		0.85	0.85	0.90

5 电瓷工艺和主要设备

电瓷产品体积较大，整个工艺过程的焦点问题是如何保证合格率的前提下，使材料的性能尽可能地被充分利用，尤其是力学性能，这一点决定了电瓷工艺技术和设备的特点：炼泥设备、成形设备、烧结设备和成瓷后加工设备大型化；尽管现在越来越重视产品的外观，但相比较而言，控制过程更重视性能。

电瓷产品种类较多，形状复杂，不同的产品用不同的成形方法，不同的成形方法决定了不同的工艺路线。从成形方法来看，主要有可塑法或湿法成形、干压和等静压成形及注浆成形，可塑法成形是传统和现在最主要的成形方法，几乎适合于所有高压产品的成形，干压成形适合于生产形状复杂的低压产品，注浆成形在电瓷行业已基本不再使用，等静压成形是干压成形的延伸，主要用于生产较大形的产品。总的说来，因所用的原料基本都是接近的矿物原料，瓷绝缘子的工艺过程与其他传统陶瓷的工艺过程基本相似，除了成瓷后加工、胶装外，也分为制泥、成形、干燥、上釉上砂、烧成几个基本过程。图 4.3-8 是电瓷产品的基本工艺流程。

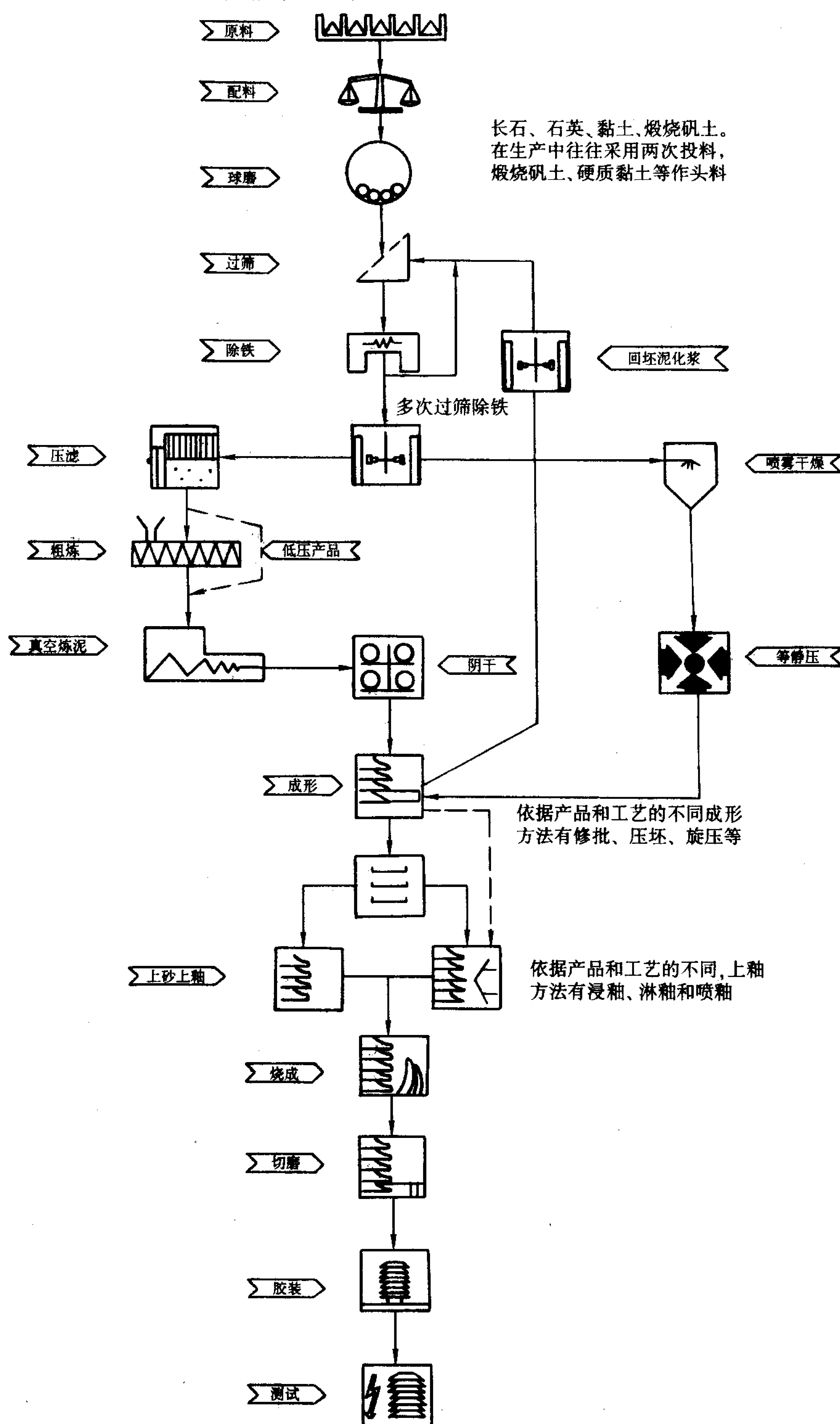


图 4.3-8 电瓷生产工艺流程示意图

按照习惯，一般将成形前的工艺，称为制泥工艺，包括配料、球磨、压滤（榨泥）、陈腐、粗炼、真空炼泥和阴干等。

5.1　球磨

球磨有一次加料、二次加料和三次加料，目的是控制泥浆的粒度分布和平均粒径。普通硅质瓷的球磨工艺，多数电瓷厂采用的是一次配料，俗称一次碾前配料水碾工艺，即把用颚式破碎机破碎成 60 mm 以下的石英、长石和 20 目的烧矾土小块及各种黏土一次配料，混合加入轮碾机进行水碾、球磨。这种工艺的最大缺点是各种原料的颗粒级配难以控制，如重要的石英原料、长石、烧矾土同样达不到合适的颗粒度，经常会有大颗粒存在，同时配料的准确性、均匀性也得不到很好保证；铝质高强度瓷的球磨工艺一般采用头、二料加料，细度以万孔筛筛余量控制。头料一般为瘠性原料和硬质黏土、煅烧铝矾土、长石，二料为软质黏土，所得到的泥浆细度和分布能满足要求的控制细度；三次投料中，头料为长石、烧矾土、陶土，贰料为分级硅砂，三料为黏土原料。球磨时，严格控制泥浆水分、黏度、温度和加入电解质以提高球磨效率，得到理想的粒度分布。

球石采用天然硅质卵石、用坯料制成的瓷棒、高铝瓷球石。天然硅质卵石的二氧化硅含量应不低于 95%，表面应光滑无铁锈和裂纹等。本坯料球石的磨损对配方组成没有影响。刚玉球石比硅质球石密度大，球磨效率也高，磨损率小，越来越多的厂家采用。球石大小比例应合理搭配，相互填充，既可以得到尽可能大的研磨作用，又足以打碎物料中最大的颗粒；保证坯釉料球磨的粒度，提高效率，球石和料之比，一般为 1：（2～1.5）之间。为了保证球磨机中的球石总用量不变，每次球磨或定期补加一定的球石量。由于球磨机内的球石不断磨少，补加的球石，如果是按大小球石分的，则应补加大号球石，若是按大中小号分的，则应补加大中号球石，以保证球磨机内的大小球石比例基本不变。生产中根据实际情况，试验获得最佳球磨加水量，电瓷厂的球磨泥浆和釉浆水分，一般在 45%～65%之间，允许波动的偏差不应超过 ±2.5%。泥浆和釉浆的 pH 值在 6.5～9 的范围内。球磨用水的质量，pH 值一般在 6.5～8.5 之间，总硬度不应超过 250 mg/L。黏度用旋转黏度计测定绝对黏度或者用恩格拉黏度计测定相对黏度；pH 值一般用 pH 值试纸测定，需要比较精确的测定，可用 pH 计，水的硬度用化学分析测定。

采用二次或三次投料，测定头料和二料的球磨细度，不但决定是否投入二料和三料，并能更好地控制整个坯料的颗粒组成。目前国内电瓷行业球磨坯料和釉料的细度，是采用测定某一规格筛上残渣质量占整个试样干燥质量的百分数来表示。一般坯料用孔径为 60～63 μm 的筛。釉料由于粒度细，用孔径 40～44 μm 的筛控制。

电瓷生产目前普遍采用间歇式滚筒球磨机，泥料处理量小，所以所用球磨机大多为 5～7 t，很少用超过 30 t 的球磨机。间歇式球磨机的优点是配料准确，适合于各种原料的细磨，也能满足大规模生产的需要，控制好各种工艺的参数，可以使每次球磨的坯釉料细度及各级颗粒组成比较稳定。球磨的工艺控制，就是控制球磨的各种工艺参数，测定坯釉料的细度和粒度分布，达到最高的球磨效率。

5.2　过筛除铁

过筛的目的是剔除坯釉料中的粗颗粒，如较大的石英颗粒、云母片等，以及加工中混入的机械铁粉等。这些原料中的粗杂质颗粒和铁杂质颗粒，在球磨时，往往难以完全磨细。对于回坯泥浆过筛，还可以剔除混入的木屑、棉纱、杂物、硬泥块等。国内大部分电瓷厂，普通高压瓷坯料的粒度较粗，63 μm 以上的粗颗粒 2%～5%，振动筛的效率也不高，要剔除 60～70 μm 以上的颗粒，即泥釉浆过200～250 目的筛有一定的困难。因此很多工厂仅仅过 100 目，甚至 80 目筛，剔除了 150 μm 以上的粗颗粒。生产悬式绝缘子的坯料和高强度瓷的坯料，采用多层次过筛，例如，泥浆采用 40：－80：－100：－120：－120 目的筛多层次过筛。这样，由粗到细逐级过筛既能保证过筛的效率，不容易堵塞筛孔，最终一级过两次同样筛网的筛，又能保证过筛的质量。根据目前国内各电瓷工厂坯釉料的颗粒细度和使用的振动筛的效率，指导性技术文件规定过筛的筛网，泥浆用等于或高于 120 孔/in（in＝2.54 cm）筛，釉浆用等于或高于 150 孔/in（1 in＝2.54 cm）筛，是比较合适的。电瓷行业有些厂已经使用了 170～180 目筛过筛。

除铁的目的是清除坯料中可磁化的金属铁及其化合物。加强除铁及严格防止整个生产过程中铁杂质的混入，是保证电瓷机电性能和表面质量的重要关键。将泥釉浆经过除铁器，以达到除铁的目的。一般采用二次除铁。除铁次数多，效果也就好，为了保证电磁式泥浆除铁器的除铁效果，首先应保证除铁器的磁场强度，严格控制除铁器的电压和电流符合规定的额定值，温升不得超过规定。泥釉浆的流速不能过快，不得超过除铁器的额定处理量。

新旧浆的处理是一个不可忽视的问题，在实际生产中，有的是新旧泥浆先分别过筛除铁再混合；有的是新旧泥浆先混合再过筛除铁，有的是新旧泥浆先分别过筛除铁、然后混合，再过筛除铁的多层次生产工艺。一般用旧泥浆比用新泥浆榨成的泥料可塑成形性能好，但榨泥时脱水困难一些，泥料的干燥性能也有一定的差别，新旧浆比例直接影响榨泥的效率和干燥的合格率，特别是对大型产品的影响更大，因此，新旧泥浆混合时，应保持一定比例。生产中根据正常情况下回坯泥的多少、产品品种及坯料工艺性能等情况，确定新旧泥浆的比例。在混合时应控制混合泥浆水分和混合泥浆的细度。

电瓷生产用过筛设备有电磁振动筛和机械振动筛，电磁式振动筛使用较多。除铁设备湿式电磁磁选设备，分为直通式、上溢式和管道式几种。

5.3　压滤与陈腐

压滤，习惯上称为榨泥，将泥浆压滤脱水、得到适合于真空挤制和成形工艺水分要求的可塑性泥饼。影响榨泥的效率和泥饼质量的因素有坯料的性质、新旧泥浆的比例、泥浆水分与温度、榨泥压力大小和加压方式、滤布的清洁情况、泥饼厚度以及泥浆中是否加入聚凝剂等。泥饼一般厚度为 20～25 mm。泥浆的黏度随着温度的升高而降低，榨泥效率提高，但泥浆温度过高，超过 50℃时，泥饼容易分层，泥饼表面水分蒸发快，内外水分不均匀，泥浆温度应在20～50℃之间。榨泥速率和泥饼质量除与前面所述的各种因素有关外，同时与榨泥的压力大小和加压历程有关。一般说来，随着泥浆压力增加，榨泥排水速度加快，效率提高，但当压力大到一定程度后，效率的提高不再明显，且榨出的泥饼容易分层包浆。压力一般控制在 0.8～1.5 MPa。

加压速度对榨泥速率和泥饼质量有明显影响，加压的方式应以先低后高为好，最初 10～15 min，压力为0.3～0.5 MPa。当流出的水达到澄清时，可以升高压力至 0.8～1.5 MPa。

榨出的泥饼或经过粗炼后的泥段进行陈腐。粗炼的目的是将水分混合均匀，促进陈腐作用。经陈腐的泥料水分均匀、可塑性提高、干坯强度提高、废品率降低。泥料的陈腐最好在不通风、没有光的密闭环境中进行，并保持一定的温度和湿度，一般温度为 25～35℃，相对湿度在 90%～95%。在陈腐过程中应避免表面水分蒸发；陈腐时间一般为

24～48 h。

5.4 真空炼泥

真空炼泥机挤制是泥料制备后开始成形的第一道工序，是泥段也是以后的坯件和瓷件质量的关键，是电瓷生产最重要的工序之一。真空炼泥的工作原理是将泥饼或粗炼后的泥段，加入炼泥机经加料叶片捣碎、加料螺旋推进使泥料强制通过筛板孔成为泥条进入真空室。在真空室内，泥料中的空气被排除，真空处理后的泥料在挤出螺旋和末端螺旋的捏炼挤压下通过机头和出口，得到要求直径和长度的致密中空或实芯泥段。经真空炼泥挤制的泥段，排除了泥料中的空气，使水分均匀、结构致密，保证了瓷质机电性能。对挤制车修的产品经过挤制的泥段，初步形成了毛坯的几何尺寸，而内孔的表面状况往往保留到最后烧成。泥段的质量与真空炼泥机结构和挤制工艺都有很大的关系，影响因素多而且复杂，电瓷行业产品大，在这方面进行了许多探索和研究。除了选用良好合适的真空炼泥机和设计合理的挤制套筒与出口外，在生产中，应对炼泥时的主要工艺参数如投入真空炼泥机的泥料水分、挤出泥段水分、挤出泥段的温度、炼泥机真空室的真空度（相对真空度大于95%）、泥段的挤出速度等进行严格的检测和控制。

真空炼泥机按照挤出螺旋的方位分为卧式和立式两类。通常采用卧式，卧式炼泥机挤出的空心泥段偏心比较难控制，易弯曲变形，挤制时发热，泥段温度高。为了满足大型空心泥，如直径为800 mm的泥段的要求，采用立式真空炼泥机，立式真空炼泥机挤制的空心泥段偏心比较小，正常情况下小于10 mm，修坯量小。特别适合薄壁空心瓷套的生产，挤出的泥段在后续的工序中立放，因此工序便于机械化生产。

5.5 阴干

阴干的目的是使真空炼泥机挤制的泥段或经过旋坯、冷压、热压等初步成形的坯蒸发部分水分，提高湿坯强度和硬度，以便进行各种修坯切削成形。阴干的方法有自然阴干、电阴干及低温烘房阴干。低温烘房主要有链式烘房或间歇式烘房，其加热的方法有蒸汽或远红外。泥段阴干后，还需要陈腐使整个泥段水分均匀才适宜修坯。自然阴干或电阴干及陈腐环境温度和湿度对产品质量均有影响。泥段电阴干是通过控制通过泥段的电压和电流密度来控制阴干速度的，电阴干是把泥段作为电阻体，通过电流使之发热，由于热量是从泥段内部向外表传递的，因而内部的温度高于外表。控制电流密度大小就可以达到泥段外表的水分蒸发速度和内部水分扩散速度相等的最佳状态，对于横截面积大的泥段，内部水分扩散过程长，为了使表面水分蒸发不至于太快，电流密度应小一些。一般电阴干过程中的最大电流密度应使泥段中心的最高温度不超过60℃，电流密度在2 mA/cm^{2}以下。低温烘房的阴干中，毛坯阴干时温度应比较低，湿度比较大，以控制表面水分蒸发不至于过快，使内部水分的扩散尽可能赶上表面水分的蒸发，缩小内外水分差，并收缩均匀。因此，无论是链式烘房或间歇式烘房，对各部分的温度和相对湿度、干燥时间，一定要按工艺要求控制。一般温度在30～45℃，相对湿度70%～85%。

泥段自然阴干或电阴干及低温烘房阴干，一般放在地面上或木板上，由于上面的水分往往比下边的水分容易蒸发。为保证各部分阴干均匀，每隔一定时间，一般2～4 h，由人工或机械将泥段按一定的方向转动90°或180°，翻动时间间隔和角度，根据坯料的种类和泥段的大小来决定。

经过各种方式阴干的泥段，内外水分均有一定的差异，内部水分高于外部水分。直接送去修坯不合适。必须经过一定的时间密闭陈腐，借助水分梯度的作用，使内部水分逐渐扩散到外部，达到内外水分基本相同（中心与外层水分差应小于0.5%）。

5.6 成形

将制备好的泥段或泥料，按照产品工艺放尺图纸的要求，使用各种加工方法，制成具有一定几何形状和尺寸的坯件，这一生产过程称为成形。电瓷生产的成形方法有可塑法、干压和半干压、注浆、等静压、干车等。应用最广泛的是可塑法成形，可生产各种产品。可塑法成形有旋坯、冷压、热压、立修、横修、整体切削、湿修湿接等。可塑法成形成形工艺控制的关键是成形时泥料的水分。不同产品和不同的成形方法，需要泥料水分不同。压旋、冷压、热压、钢丝刀旋坯成形，要求泥料可塑性能好，泥料软一些，因而泥段水分就高一些；采用各种车削修坯成形要求泥段具有较大的湿坯强度，泥段的水分就低一些。

压旋、冷压、热压、钢丝刀旋坯成形适合生产小型产品，如各种悬式绝缘子、针式绝缘子、通信绝缘子等；各种修坯是成形中型和大型产品的方法。表4.3-10是不同的成形方法及特点。

表4.3-10 不同成形方法及特点

成形方法		设 备	泥 特 性	适 用 产 品	特 点
塑性成形	挤制	炼泥机、挤管机	水分20%～24%	瓷管、瓷套、拉紧绝缘子	简单，效率高
	旋坯	辘轳机	水分20%～25%，可塑性要求高	悬式、针式绝缘子等	设备和工艺简单，适用于大批量生产，劳动强度高，需要一定的技能
	钢丝刀旋坯	辘轳机	水分19%～21%，可塑性要求高	悬式、针式、通信绝缘子，小支柱和小套管	设备和工艺简单，一次成形，不需要模具，作业面积大，劳动强度高，效率低
	压旋	辘轳机	水分19%～22%	针式、通信绝缘子	工艺设备简单，一次成形，回坯泥较多
	冷压	冷压机	水分18%～20%	针式、通信绝缘子	适用于大批量生产，效率较高，制品外形精确
	热压	热压机	水分19%～22%	针式、通信绝缘子	适用于大批量生产，效率高，制品外形精确，模具温度不好掌握
	立修	仿型旋坯机、自动修坯机、内外仿型修坯机	水分16%～18%	支柱、瓷横担绝缘子，大中型瓷套	适用于大型产品，可实现自动化生产

续表 4.3-10

成形方法		设备	泥特性	适用产品	特点
塑性成形	横修	卧式车床	水分 17%～19%	中小型瓷套	可用多刀半自动切削，效率较高
	湿修湿接	转盘机台、升降机	水分 16%～18%	大型和特大型瓷套	工装简单，适用范围广，劳动强度高，效率低
干法成形	干压和半干压	油压机、摩擦压力机等	水分 4%～7% 水分 8%～15%	低压绝缘子和低压电器绝缘子	尺寸精确，生产形状复杂产品
	等静压	等静压机	水分 4%～7%或更低	支柱、棒型、悬式套管	产品性能优良，效率高，设备和技术要求较高

5.7 干燥

电瓷生产的坯件干燥，大型产品采用间歇式烘房，小型产品采用隧道式烘房和链式烘房，用蒸汽通入散热器加热空气进行干燥。各种产品坯件的干燥工艺，根据坯料的黏土用量和颗粒细度、坯件尺寸大小和结构形状，烘房的结构，加热的方式，通风条件等制定出合理而经济的干燥制度。间歇式烘房，控制各阶段的温度、湿度，符合产品的干燥制度规定。连续式烘房按产品的干燥制度的规定控制烘房各部分的温度和湿度及空气对流状态等。烘房各部分的温度和湿度的测量点，应适当地多一些，特别是大型烘房，干燥大型产品，各部分的温度和湿度均应测量，使之能全面地反映整个烘房的实际情况。

随着季节的不同，车间的湿度不同，出烘水分也有所不同。一般控制在 1.5%以下。如果出烘水分太低，有的坯件会吸湿膨胀，容易造成开裂掉伞；若出烘水分太高，提高了入窑水分，给烧成带来了困难。大中型产品坯件出烘温度，高温季节不高于车间温度 10℃，其他季节不高于 20℃。

电瓷生产还采用工频电干燥工艺。电干燥与传统干燥相比，干燥均匀，干燥速度快，周期短，操作方便，设备简单。工频电干燥的缺点是，当坯体干燥到水分很低时，电阻增大，蒸发单位质量的水分消耗的电能急剧增大。当坯件到达临界水分时，由于电阻过大，电干燥就应终止，将产品送入烘房进行进一步干燥，排出余下水分。工频电干燥最大电流密度应不使坯件温升超过 100℃，最初电流密度约为最大电流密度的 50%，最高电压应不超过 500 V。

5.8 上砂上釉

上釉或施釉是为了赋予产品美观、防污和提高力学性能。电瓷上釉的方法有浸釉、淋釉、喷釉、滚釉，国内电瓷行业使用最普遍的是浸釉法和喷釉。不施釉的部位，施釉前一般涂上石蜡。施釉的关键是保证一定的釉层厚度和釉层均匀、无缺釉、堆釉等缺陷。为了得到良好的上釉效果，应对釉浆的密度、水分、黏度、釉浆温度、浸釉时间、釉层厚度加以控制。釉浆温度应达到 15℃以上。釉层厚度及均匀性对瓷质性能尤其是力学性能有很大的影响，釉层厚度一般控制在 0.3～0.4 mm 范围内比较合适，烧结后釉层厚度在 0.22～0.3 mm。全部产品的釉层厚度是否能保持一致也是保证产品性能、减少外观色差不一致的重要因素。

为了保证有效地连接金属附件和瓷体、提高产品强度，有些产品在胶装部位上砂，上砂一般采用手工操作，上砂时应保证颗粒分布均匀、黏结牢固，烧成后砂粒应部分嵌入釉层中。上砂时首先上一层上砂釉，然后上砂（撒或贴上专作的砂纸），上砂面密度一般每平方厘米 50 粒左右，有时在上完砂后再上一层固砂釉以保证砂粒牢固。砂粒大小随产品的尺寸不同而有所差别，一般在 0.8～1.5 mm 内比较合适。瓷砂的线胀系数应低于产品的瓷质线胀系数。上砂釉一般采用白釉或单独配制的上砂釉与黏结剂（如甲基纤维素等），按一定的比例配制为宜，分布必须均匀，不允许有堆砂或缺砂。

体积较大的电瓷产品上釉设备比较简单，用空气压缩机和喷枪喷釉，用吊车和釉浆池浸釉。大批量生产的小型产品有自动和半自动的上釉上砂生产设备。

5.9 烧成

电瓷烧成基本采用还原气氛下烧结，还原气氛下烧结有利于降低烧结温度和促进硫酸盐分解，这对大型产品来说比较适宜，烧成过程分蒸发、氧化分解、还原烧结和冷却阶段。

蒸发阶段，从常温到 300℃，坯件蒸发排除机械结合水和吸附水。

氧化分解阶段窑内为氧化气氛，压力为负压，此阶段又分为氧化升温阶段，温度从 300～900℃，坯体结晶水排除，有机物的氧化；中火保温期：温度 900～1 050℃，排除坯体中所吸附的碳、碳氢化合物，低熔物开始熔融形成液相，黏土分解产物开始生成莫来石。

还原烧结阶段窑内为还原气氛，压力为正压，此阶段进一步分为强还原阶段、弱还原阶段和保温阶段。强还原阶段温度一般为 1 050～1 150℃左右，使高价铁还原为低价铁，硫酸盐分解；弱还原阶段温度 1 150～1 300℃之间，沉积在釉面碳素充分燃烧；保温阶段使窑内温差减小到尽量小的程度，完成坯体烧结瓷化。

电瓷小产品和大型瓷套采用座烧，棒型产品采用吊烧。电瓷烧成用窑炉有间歇式和连续式两种，大型产品用间歇式窑。

从 20 世纪 80 年代引进等温高速烧嘴窑炉后，电瓷烧成工艺及其设备水平发生了重大的变化，使传统间歇窑被大截面积的“等温高速喷射烧成”的窑炉所代替，该种窑燃耗低，烧成周期短，温度分布均匀并能实现自动控制。用等温高速喷烧工艺设计和改造各类窑炉取代老式间歇窑，用大截面隧道窑取代传统隧道窑，已成为一种发展趋势。各窑炉公司先后推出了具有自己特色的现代化窑炉及其附属设备和窑具，对我国窑炉技术水平的发展起到重要作用。现代窑炉的特点包括以下几个方面的内容：首先，等温高速烧嘴的应用使窑炉截面可以成倍乃至数倍地增加，这就使单位容容的散热面积大大降低，同时避免了燃烧气流与产品温差过大造成的局部过热，高速气流在窑内扰动使窑内各点的温差明显减少；其次，采用轻质化窑体结构，窑体结构一改传统窑炉厚墙支持拱顶的结构，采用了高强轻质耐火材料作窑墙和吊挂式窑顶，使窑炉的有效空间增大；再次，采用高温结构陶瓷窑具，如重结晶碳化硅、反应烧结碳化硅、氮化硅，这些材料制作的窑具可提高窑炉有效容积利用率、降低能耗和延长窑具使用寿命；最后，采用较为完善的自控和安全系统，使

电瓷窑炉自动化程度提高，能够准确地对温度、压力、气氛、流量进行综合控制和保证窑炉的安全。

5.10 瓷件的加工和胶装

电瓷产品成瓷后加工主要是切割和研磨，一方面是为了保证尺寸精度和端面的平整，满足瓷件与金属附件的配合及绝缘子与其他电器产品的配合要求；另一方面满足吊烧产品切去吊烧头和大瓷套（如 8 m 长的瓷套）磨接口的工艺需要。大型产品切磨所用机械是专用机械，小产品可用普通金属加工用机床，或做一些改装。

电瓷生产中，把瓷件和金属附件连接起来成为产品，使之具有实际使用能力的工艺过程称之为装配。电瓷产品的装配方法主要有两种：一种是机械结合法，一种是胶合剂结合法。机械结合法，习惯上称为装配，就是将瓷件与附件（通过或不通过弹性元件）用机械方法直接连接起来，如低压通信针式绝缘子的螺纹连接。胶合剂结合法，习惯称为胶装，是将瓷件和金属附件用胶合剂胶接在一起的过程，瓷件经过装配后才成为绝缘子。

胶装是目前采用最广泛的电瓷装配方法。由于产品的组合和使其具有能够实际应用的机电性能，是依靠胶合剂把瓷件与附件胶结成一个整体来实现的。因此，要求胶合剂应满足本章第 4 节中所提的要求。由于瓷件与胶合剂和金属附件的线胀系数不同，因环境的温度变化而产生热应力，足以使胶合剂或瓷件损坏，导致绝缘子性能劣化，为此，胶装前，在金属附件与胶合剂接触的部位涂缓冲层以降低热应力，一般涂薄薄的一层沥青。

胶装时应依据产品对强度的要求、胶装部位（胶装缝）的情况、水泥的性能以及胶装的方法及习惯，确定每种产品胶装用胶合剂的配比，即水泥、砂、水三者之间的比例，在生产中必须严格控制。各种水泥胶合剂都有最适宜的水化、凝结和硬化的温度和湿度。环境温度的高低对胶凝硬化速度影响很大，最适宜的胶装环境温度是 (20±5)℃，胶装环境的相对湿度应不低于 70%，否则应喷雾以提高空气的湿度，或在胶合剂表面洒水或局部密封。

水泥胶合剂的凝结硬化速度比较慢，需经很长时间才能达到所要求的强度。为了适当加快水泥的胶凝硬化速度，胶装后的产品需进行养护，养护就是把胶装后的产品置于一定的温度和湿度（或水中）下，静置一定的时间以充分保证水泥的化学反应进行完全，使胶合剂在较短的时间内强度等各项性能达到预期的要求，使产品能达到应具有的力学性能。养护方法有可自然预养护、蒸汽养护、水养护之分。

较大的产品用胶装架进行定位胶装。小产品有自动胶装生产线，养护用蒸汽室和养护水池，水池在需要时，可加热以保证合适的温度。

6 电瓷产品的类型

电瓷产品种类繁多，分类方法也很多。从应用场所主要分为线路型、电站型和通信绝缘子；按是否存在被电击穿的可能性，分为可击穿型和不可击穿型；按所用材料分为瓷绝缘子、玻璃绝缘子和复合绝缘子；按工作电压分为低压绝缘子（1 kV 以下）、高压绝缘子（1 kV 以上）和超高压绝缘子（一般指 500 kV 及以上），实际应用中多半是按形状结构进行分类。

6.1 绝缘子的基本类型和用途

表 4.3-11 是瓷绝缘子的基本类型。这里简要介绍线路型绝缘子、电站和电器用绝缘子。

6.1.1 线路型绝缘子

1) 悬式绝缘子　又称盘形悬式缘绝子，是使用最广泛的户外线路型绝缘子，悬挂于铁塔上，下端连接夹持导线的金属附件，使用时将一至数十个绝缘子连接成串。绝缘子按机电破坏负荷值来标称。悬式绝缘子有各种形式，主要是解决其耐污特性。一般用于 35 kV 及以上输电线路。

2) 针式绝缘子　以一个或多个伞状瓷件为绝缘件，并用水泥胶装伞柄一样钢脚的绝缘子。将绝缘子垂直安装在铁横担或木横担上，用绑扎线等将导线固定支持在其顶部线槽或侧面线槽上。这种绝缘子用于 35 kV 以下输配电线路和通信线路上。产品以系统电压标称。

3) 横担绝缘子　瓷件部分是实心，属于不可击穿绝缘子，有水平安装和竖立安装（线路柱式绝缘子），可代替针式绝缘子。安装方式与针式相似。

4) 长棒形绝缘子　又称棒形悬式绝缘子，是一种实心多伞的棒状不可击穿型绝缘子，在其两端上装有铁帽。使用时安装方式与悬式相似，瓷棒本身受拉伸负荷，该绝缘子与普通悬式绝缘子一样，可以连接起来使用。长棒形悬式绝缘子除了用于高压和超高压输电线路外，也广泛地用于交流及直流电力机车牵引线路。

表 4.3-11　瓷绝缘子的基本类型

用途	线路型绝缘子			电站型绝缘子			通信绝缘子
形式	针式	碟形	盘形悬式	针式支柱	空心支柱	套管	
可击穿型	d, R_1, R_2, H, D	D, d, H, h		101.5mm, 210mm, 254mm, 101.5mm			d_1, R, R_1, H_1, h_1, H, h_2, d_2

续表 4.3-11

型式	横担	棒悬形式	棒形支柱	瓷套	电除尘器瓷套
不可击穿型					

6.1.2 电站型绝缘子

1）支柱绝缘子　按用途可分为户外支柱绝缘子和户内支柱绝缘子；按形状可分为针式支柱绝缘子和棒形支柱绝缘子。用于发电厂、变电站、开关站等的母线支持或隔离开关等的绝缘。针式支柱绝缘子按其工作电压，将适当数量的瓷件叠装连接起来使用。它采用与针式绝缘子类似的头部铁帽、下部钢脚胶装，立式安装作为支柱用，这种绝缘子现已基本不再使用，被棒形支柱绝缘子所取代。棒形支柱绝缘子是实心瓷件，依据使用场所的电压，有不同数量的伞，瓷件的两端胶装有上下法兰，可单根或将其串接起来使用。棒形支柱绝缘子尺寸精度高，机械电气性能可靠性非常高。此外还有一种中空圆筒状瓷支柱绝缘子，已逐渐被淘汰。支柱绝缘子以弯曲负荷和使用电压标称。

户内支柱绝缘子用作户内电器设备的绝缘，例如配电柜内绝缘用。

2）瓷套绝缘子　管状瓷件称为瓷套。瓷套除有单纯的中空管状外，多用于电器设备的外绝缘，由于外绝缘的需要，在瓷套外部有不同的伞或棱。瓷套除用作互感器、避雷器、电容器、套管、断路器等的外绝缘体外，还具有作为结构支持性部件的功能。瓷套分类和命名时，多按其用途进行，例如避雷器瓷套、套管瓷套、静电除尘器瓷套等。

6.1.3 架空通信线路针式绝缘子

通信绝缘子按额定绝缘电阻值分为三级，按安装的电杆或安装处的情况不同，分为直脚铁担、木担、木担加长型、木杆弯脚型和木杆弯脚型加长型、水泥杆弯脚型和水泥杆弯脚型加长型、拉力弯脚型。属于针式绝缘子类，因用于架空通信线路而得名。

6.2 绝缘子的基本性能

绝缘子有力学、电学和热学三大方面性能的要求，使用条件恶劣，可靠性要求高，所以对上述三方面的要求很高。

在绝缘子使用的电力系统中，绝缘子需要承受正常运行条件下长期的工频持续电压的作用，不仅如此，还需承受操作过电压、雷电或感应雷电以及电力系统其他内部过电压的作用，过电压的数值可能高达相电压的十余倍。为了保证绝缘子在运行过程中不被击穿，要求其具有良好的电气性能，这些电器性能主要有工频闪络特性、雷电冲击特性、操作冲击特性和工频电压耐受特性等。

绝缘子在运行过程中要承受导线的重量、自重、覆冰重量、风力、设备操作时的机械力、电动力、地震力等的作用。因此要求绝缘子具有较高的力学性能。在现代超高压电力系统中，绝缘子的力学性能具有十分重要的意义，在某些情况下甚至成为制造和运行中的焦点问题，悬式绝缘子应具有高达数吨甚至数十吨的抗拉强度。在 110～220 kV 的线路中，悬垂的绝缘子串承受的负荷约为几十至几百千克力，而耐张串则可承受高达几千千克力（1 kgf = 9.806 65 N），当线路跨越大河流、大山谷时，跨度很大，其张紧负荷高达数十吨力。

各种绝缘子的力学性能要求因种类不同或使用场合不同，力学性能的要求有较大的不同，但都在拉、弯和扭，即抗拉强度、抗弯强度和抗扭强度特性，对于瓷套类产品还有内压强度要求，抗弯和抗张是最基本的要求。在各种标准中还未将绝缘子在交变负荷下的疲劳特性纳入，但某些厂家和研究单位针对某些产品已在进行试验。

绝缘子的热学特性主要是指绝缘子抗热震的能力，瓷绝缘子的核心部件是陶瓷，而陶瓷的抗热震性能是一个薄弱的性能，况且绝缘子还存在金属附件、胶合剂与瓷体线胀系数相差大的问题，所以绝缘子的抗热震性能是一个必须要求的性能。在实际使用中，绝缘子经常会遇到温度变化和突然变化的情况，如季节昼夜的交替、在夏天烈日下的雷阵雨、电弧等。

除了上述三大性能外，还有一点给绝缘子的研究、设计和制造带来不小的影响，那就是绝缘子的防污特性，在工业污染严重的区域、烟尘（水泥厂、发电厂等）较大和沿海盐雾大的地区，绝缘子表面绝缘性能受表面污秽和气象条件影响很大。在细雨、露、霜、雪等不同气候条件下，有时绝缘子在正常的运行电压下发生闪络，引起停电事故，现在污秽闪络问题显得越来越严重。为此，要求在绝缘子设计、制造、运行维护过程中注意这个问题。

7 玻璃绝缘材料和玻璃绝缘子

7.1 玻璃绝缘材料

GB/T 8411《陶瓷玻璃绝缘材料》中将玻璃绝缘材料分为 7 类共 10 种，现将其分类和用途及性能要求列于表 4.3-12、表 4.3-13 中。

G100 钠钙硅玻璃成本低，加工容易，电性能相比其他种类较差，一般在配方中引入 BaO 改善电性能，用于工频绝缘子使用，高压玻璃绝缘子一般采用 G120 类。

G200 硼硅酸盐玻璃，含碱量少，加工容易，有良好的力学性能和抗热震性，绝缘性能优越，一般用于低损耗绝缘子，如通信绝缘子、天线绝缘子等。

表 4.3-12 玻璃绝缘材料的种类

组	亚组	材料类型	组成	其他特性	主要用途
G100	钠钙硅玻璃				
	G110	钠-钙-硅		热退火	工频绝缘子
	G120	钠-钙-硅		热刚化	工频绝缘子
G200	硼硅酸盐玻璃				
	G220	抗化学腐蚀硼硅酸盐玻璃		抗腐蚀，低热膨胀	抗热震绝缘子
	G231	硼硅酸盐玻璃		高电阻，低损耗	低损耗绝缘子
	G232	硼硅酸盐玻璃		高电阻，中损耗	高压绝缘子
G400	氧化铝-石灰石-氧化硅玻璃		低碱	中膨胀，低损耗	针式绝缘子
G500	铅-碱-硅玻璃		中碱到低碱	高膨胀，低损耗	玻璃金属封接
G600	钡-碱-硅玻璃		中碱到低碱	高膨胀，低损耗	玻璃金属封接
G700	高硅玻璃				
	G795	高硅玻璃	SiO_2 含量 95%~99%	低膨胀，耐火，抗热震	加热元件夹具，辐射加热用管
	G799	高硅玻璃	SiO_2 含量 >99%	低膨胀，耐火，抗热震	加热元件夹具，辐射加热用管，灯管

表 4.3-13 玻璃绝缘材料的性能

项目		组	G 100		G 200			G400	G500	G600	G700	
			钠钙硅玻璃		硼硅酸盐玻璃			铝钙硅玻璃	铅碱硅玻璃	钡碱硅玻璃	高硅玻璃	
		亚组	G100	G120	G220	G231	G232				G795	G798
性能	符号	单位	退火	刚化	抗化学腐蚀	低损耗	高电压				氧化硅含量 95%~99%	氧化硅含量 95%~99%
体积密度，最小值	ρ_a	mg/m^3	2.4	2.4	2.2	2.2	2.3	2.5	2.8	2.6	2.1	2.1
抗弯强度，最小值	σ_{fi}	MPa	30	150	30	30	30	40	30	30	30	30
弹性模量，最小值	E	GPa	70	70	60	60	70	80	60	70	70	70
平均线胀系数 $\alpha_{30\sim100}$ (30~100℃)		$10^{-6}K^{-1}$	8~9.5	8~9.5	3~5	—	—	—	—	—	0.5~1.0	0.5~0.7
平均线胀系数 $\alpha_{30\sim300}$ (30~300℃)		$10^{-6}K^{-1}$	8.5~10	8.5~10	3~5	4.6~5.1	4.6~5.5	4~4.6	8~10	9~10	0.5~1.0	0.5~0.7
玻璃化转变温度	T_g	℃	500~560	500~560	520~560	480~510	—	620~730	430~470	430~500	600~700	>700
电气强度，最小值	E_d	kV/mm	25	25	30	30	30	30	—	—	30	30
耐受电压，最小值	U	kV	25	25	30	30	30	30	—	—	30	30
相对介电常数，1 MHz/30℃	ε_r	—	6.5~7.6	7.3~7.6	4.0~5.5	4.9~5.5	5~6	5.5~7.5	6~8	6.5~7.5	3.5~4	3.7~3.9
相对介电常数温度系数	TKε	$10^{-6}K^{-1}$	3~20	3~20	2~10	—	—	—	—	—	0.1	0.1
损耗因子 20℃，最大值 48~62 Hz	$\tan\delta_{pf}$	10^{-3}	30	60	20	3.5	30	2.5	3	4	1.0	0.5
损耗因子 20℃，最大值 1 kHz	$\tan\delta_{1k}$	10^{-3}	20	60	10	2.5	12	2.5	2.5	—	1.0	0.5
损耗因子 20℃，最大值 1 MHz	$\tan\delta_{1M}$	10^{-3}	10	60	10	2	8	3	2	2.5	1.0	0.5
体积电阻率，直流，最大值 30℃	$\rho_{V,30}$	Ω·m	10^{10}	10^{10}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}
体积电阻率，直流，最大值 200℃	$\rho_{V,200}$	Ω·m	10^7	10^7	10^7	10^{10}	10^7	10^{10}	10^8	10^8	10^9	10^{10}
体积电阻率，直流，最大值 600℃	$\rho_{V,600}$	Ω·m	—	—	—	—	—	—	—	—	10^3	10^4
相应电阻率的温度，最小值 1 MΩ·m	$T_{\rho 1}$	℃	170	170	250	350	200	430	280	250	350	450
相应电阻率的温度，最小值 0.01 MΩ·m	$T_{\rho 0.01}$	℃	280	280	400	480	350	600	430	400	450	600

G400氧化铝-石灰石-氧化硅低碱或无碱玻璃，电性能优越，一般用于无碱玻璃纤维生产和小型针式绝缘子。

G500铅-碱-硅玻璃和G600钡-碱-硅玻璃线胀系数高，损耗低，软化点低，主要用于电真空玻璃和电真空金属封接玻璃材料。

G700高硅玻璃或石英玻璃，熔融温度高，不含碱成分，电阻率高，介质损耗小，线胀系数小，化学稳定性优越，用于高温绝缘和高频绝缘子。

7.2 钢化盘形悬式玻璃绝缘子

钢化玻璃绝缘子具有性能好，生产工序少，生产周期短，生产容易实现机械化、自动化等优点，在世界上得到广泛应用。玻璃绝缘子制造工艺特点是：

1）配料过程自动化，并能自动跟踪修正配料误差；

2）配料池生产均采用计算机控制，自动处理数据；

3）供料、压形、钢化同步，均采用程序控制，冲头挤压行程亦通过计算机自动调整，自动描绘工作曲线，确保成形质量；

4）热冲击炉均采用炉顶空气搅拌措施，以确保炉温均匀。

制造钢化玻璃绝缘子主要工艺流程如下：配料→熔制→澄清→供料→压形→保温→钢化→热冲击→冷冲击→外表检查→胶装→检查→成品。

1）配料　按工艺要求将各种原料按一定比例配制成混合料。玻璃绝缘子生产线在配料时，采用计算机控制、电子秤称量，配料准确度高（精度0.01%）。

2）熔制　将配合好的原料送进池炉进行熔化，制成玻璃液的过程。玻璃的熔制是整个生产的关键工序，因为它直接影响钢化玻璃的自破率、钢化完好率和外观质量。因此，该工序中选择合理的熔制温度，选用优质耐火材料，采用高热值燃料是十分重要的。玻璃工业池窑，较先进的是全电熔玻璃池窑，具有占地面积小、热效率高、玻璃熔制质量好、无污染等优点。

3）压制成形　玻璃件成形是在一个特制的玻璃压机上进行的，压机旋转台上共有多个工位，各工位有不同的功能。

4）保温处理　玻璃件进行钢化处理前先均匀加热和保温，其目的是使玻璃件在软化温度附近迅速消除成形所造成的不均匀的内应力，这种应力对钢化极为不利，它妨碍了钢化时玻璃件中应力的均匀分布，所以钢化前玻璃件要进行均匀加热和保温处理，是确保钢化合格率和提高钢化质量的关键过程。

5）玻璃件钢化　压制成形后的玻璃件经过均温炉加热后，被送入钢化机进行钢化处理。钢化机的转盘共有多个工位，由机械手将玻璃件放入承座上，承座立即自动旋转，旋转的玻璃件被来自上、下风栅的冷却介质急剧冷却，从而对玻璃件进行钢化。

6）冷热冲击　钢化后的玻璃件进行冷热冲击试验，以剔除生产中有缺陷的制品，降低产品的自爆率。

7）装配　钢化玻璃绝缘子装配是将玻璃件与金属附件结合在一起的过程，采用机械化震动胶装方式进行。

玻璃绝缘子的性能要求和检验和瓷绝缘子一样。与瓷绝缘子相比，玻璃绝缘子目前主要品种是盘形悬式和一部分针式绝缘子，目前玻璃绝缘子总量处于第二位，其力学性能总体上优于瓷绝缘子，曾经一时有取代瓷悬式绝缘子的呼声，但其在运行中的自爆和电性能，尤其是在直流下的电绝缘性能的担心使这种可能性变小。

编写：谢清云（西安电瓷研究所）

第4章 化工陶瓷

化工陶瓷是化学工业中一种重要的非金属耐腐蚀材料，具有不易氧化、耐腐蚀性能和耐磨性能优异、硬度与刚度良好以及耐压强度很高等特点，除氢氟酸、氟硅酸和热浓碱外，在所有的无机酸和有机酸介质中，几乎不受侵蚀。因而广泛地应用于石油化工、化肥、制药、造纸、冶炼、化纤和电镀等行业中。使用温度一般在15~100℃，温差不宜大于50℃。属脆性材料，缺点是冲击韧度和抗张强度低、缺乏延展性、抗冲击强度差、急冷热性能差等。但由于原料取给方便、加工成本较低廉且性能可靠，仍然是现代化学工业中不可或缺的防腐蚀材料。

1 化工陶瓷的分类及使用

1.1 按品种分类

按品种可分为离心泵、鼓风机、喷射器、烂板机、分离机、塔类、填料、容器（槽、罐、锅、壶）、旋塞与阀门、管道、耐酸耐温砖、耐酸耐磨砖、化学瓷（蒸发皿、漏斗、坩埚）等。

1.2 按使用状况分类

1.2.1 衬里材料

主要用于砌筑大型设备（如硫酸池，圆形容器和造纸工业的高压釜、回收锅、蒸煮锅等）的酸塔和容器的衬里；也常作砌筑防止酸性介质侵蚀地面、墙壁和台面。

按使用性能可把化工陶瓷衬里材料分为耐酸砖和耐酸耐温砖两种。

1）耐酸砖　使用在温度低于100℃、温度波动不大的环境下，根据规格和形态分，可分为釉面或非釉面标型耐酸砖和釉面或非釉面板型耐酸砖。

2）耐酸耐温砖　一种较能承受温度急冷急热的耐酸材料，具有如下性能。吸水率：一类<5%，二类<8%；耐酸度≥99.7%；耐压强度：一类≥80 MPa，二类≥60 MPa；抗弯强度：一类≥15 MPa，二类≥10 MPa；耐急冷急热性：一类200℃，二类250℃，一次不裂。

1.2.2 化学反应设备用材料

化工陶瓷常用于制造耐酸陶瓷塔和容器等反应设备。按用途可把耐酸陶瓷塔分为吸收塔、反应塔、回收塔和干燥塔等。塔内零件如分配盘、多孔板和填充圈等都用陶瓷材料制成。

耐酸陶瓷容器主要用于储存或中间收集各种腐蚀性液体和气体。按用途不同可分为储酸坛、四口计量反应坛、高位槽、电解槽、酸洗槽和真空过滤器等。器底有平底形、锅底形和球形等。

此外，耐酸陶瓷搅拌器、粉碎机械和热交换设备等也是化工生产中必不可少的设备。

1.2.3 液体输送设备用材料

用于制造耐酸管道、阀、泵、风机和喷射器等流体输送设备。耐酸陶瓷管道和阀门已被用来代替某些金属管道，用于输送腐蚀性液体和含有固体颗粒的腐蚀性流体，耐酸陶瓷管道分为承插式和法兰式两种。耐酸陶瓷阀门按结构形式分为截止阀、隔膜阀、各种旋塞和铠装平面阀等。陶瓷泵广泛用于各种化学工业生产中输送除氢氟酸、浓碱以外的所有化学液体，悬浮液和气体。泵的过流部件如叶轮、泵体、泵盖都用陶瓷材料或玻璃钢制成。我国生产的耐酸陶瓷泵主要有单级单吸离心泵、耐酸陶瓷砂浆泵、耐酸陶瓷液环真空泵和陶瓷喷射泵等。

耐酸陶瓷鼓风机用于输送湿氯气、亚硫酸气、二氧化硫气和氧气、氮气等气体。风机内部所有接触气体的部件如叶轮、壳体都用陶瓷材料制成。陶瓷叶轮与主轴用黏结剂粘接。

1.2.4 过滤材料

作为过滤材料使用的多孔陶瓷具有耐腐蚀、耐高温和强度高的特点，可以用于酸液、电镀液以至熔融金属液的过滤和各种有害废气的净化。过滤材料的气孔率在30%~60%，平均孔径0.5~750 μm，使用温度≤600℃。

1.2.5 常见的几种化工陶瓷制品

常见的其他化工陶瓷制品还有圆直型储槽、立式平底计量槽、承插式直管、碟形底四口反应坛、球形五口反应坛、平底真空过滤器、弯头旋塞、矩形储槽、多孔板等。

2 化工陶瓷的性能

2.1 化工陶瓷的物理力学性能

见表4.4-1。

表4.4-1　化工陶瓷的物理力学性能

名称	耐酸瓷	耐酸陶	耐酸耐温砖	铬刚玉
相对密度	2.3~2.4	2.2~2.3	2.1~2.2	
气孔率/%	<3	<6	8~16	
吸水率/%	≤0.5	≤4	≤7.5	≤1
耐酸率/%	≥99.8	≥99.7	≥98	≥98
莫氏硬度	7	7	7	7
抗压强度/MPa	460~660	80~120	120~140	
抗拉强度/MPa	26~36	8~12	4~8	
抗弯强度/MPa	65~85	40~60	30~50	
冲击韧度/kJ·m^{-2}	(1.5~3.0)×10^3	(1.0~1.5)×10^3		
线胀系数/10^{-6}K^{-1}	3~6	4.5~6		
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	1.04~1.27	0.92~1.04		
耐温急变性Δt/℃	100	130	200~250	100

2.2 耐酸陶瓷管的性能

见表4.4-2。

表4.4-2　耐酸陶瓷管的性能

名　称	一级品	二级品
耐酸度/%	不少于98	不少于97
吸水率/%	不大于2	不大于4
热稳定性/次	不小于2	不小于1
水压试验/MPa	0.4	0.3
抗压强度/MPa	不小于40	不小于30

2.3 陶瓷过滤器的性能

见表4.4-3。

表4.4-3 陶瓷过滤器的性能

坯体	气孔直径/mm		气孔率/%	抗压强度/MPa	主要用途
	最大直径	平均直径			
最细孔 1	0.3	0.2	40	40	电解用隔膜，过滤细菌
2	0.8	0.5	40	40	
3	2	1.2	45	40	
细孔 1	5	3	50	40	过滤气体，散气
2	12	10	50	40	
3	35	25	40	36	
中孔 1	60	50	38	25	过滤气体，过滤液体
2	110	90	38	25	
3	160	130	38	20	
粗孔 1	250	200	35	20	过滤液体，过滤熔融金属，散气装置
2	300	—	30	20	
3	700	—	30	20	

陶瓷过滤器的主要特性：

① 除氢氟酸、浓碱以外，对所有腐蚀液具有极其优良的耐腐蚀性；

② 耐热性能良好，不会产生热变形、软化、氧化，在较高温度下仍可使用；

③ 气体分布均匀，可按要求形成0.1～600 mm的细孔径；

④ 刚性大，在流体压力作用下并不引起形状变化和细孔变形；

⑤ 液体中没有渗出物，不会污染液体。

2.4 陶瓷填料的性能

陶瓷填料的化学组成见表4.4-4、一般性能见表4.4-5。

表4.4-4 陶瓷填料的化学组成 %

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
组成/%	60～75	16～30	0.5～1.5	0.5～1.0	0.5～1.0	0.2～1.5	2.0～5.0	0.5～3.5

表4.4-5 陶瓷填料的一般性能

性能	吸水率/%	气孔率/%	堆密度/$g\cdot cm^{-3}$	抗折强度/MPa	抗压强度/MPa	耐酸度/%
数值	0.1～0.2	0.1～0.3	2.20～2.35	60～80	250～400	≥99.5

陶瓷填料的主要特性：

1) 比表面积大；

2) 空隙大；

3) 压力损失少；

4) 液体、气体分散性良好；

5) 耐腐蚀性良好、强度高。

3 化工陶瓷的生产工艺

传统化工陶瓷生产工艺与建筑卫生陶瓷、日用陶瓷的生产工艺大体相同。特点是制品体积大，坯体厚，相接附件多，故生产周期长，操作体力强度大。坯体掺加较多熟料，釉料采用盐釉。

3.1 化工陶瓷的生产工艺流程

3.1.1 典型耐酸陶瓷的生产工艺流程

见图4.4-1。

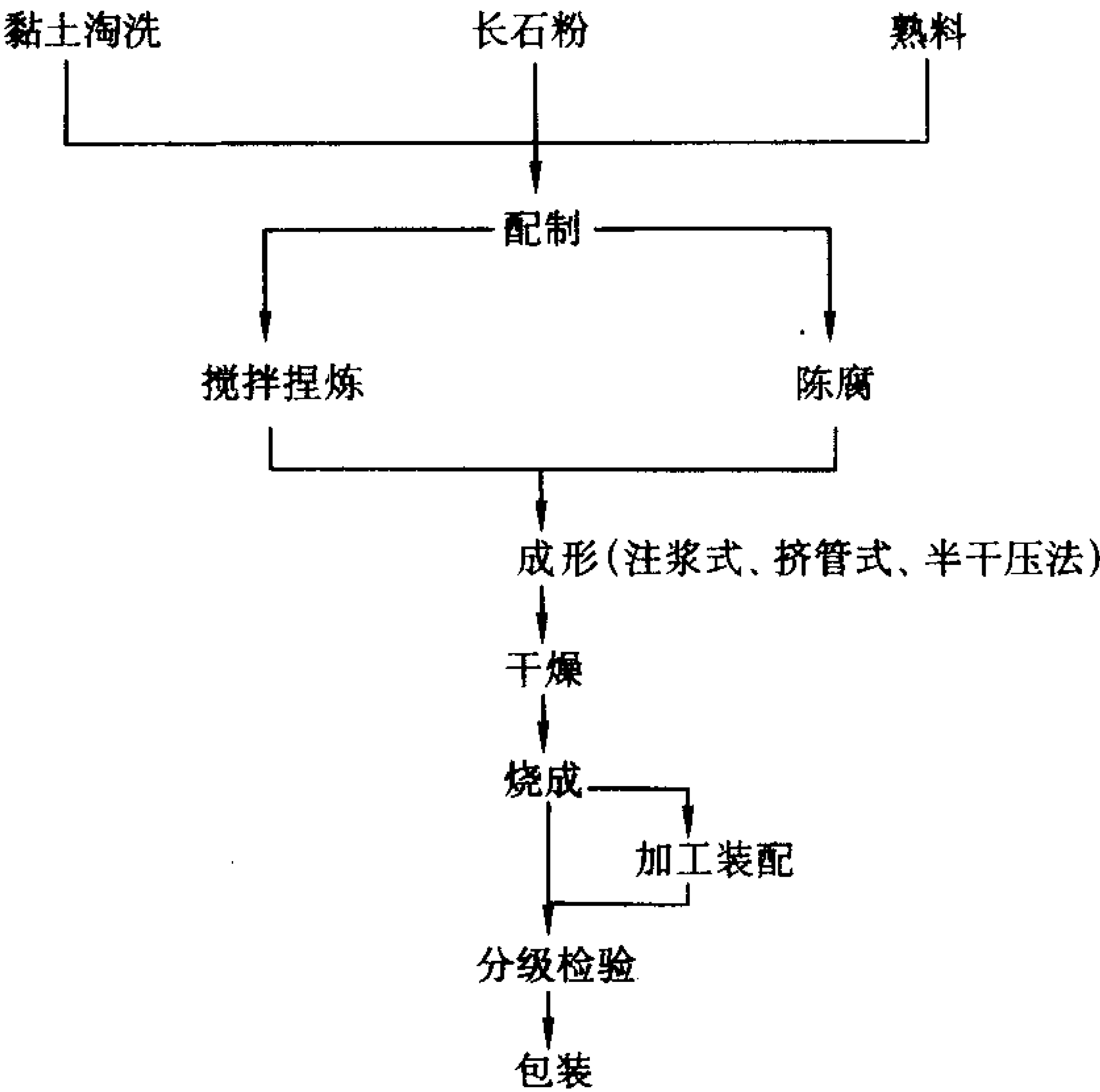


图4.4-1 典型耐酸陶瓷的生产工艺流程

3.1.2 半干压法的生产工艺流程

耐酸砖多用半干压法成形，生产工艺流程见图4.4-2。

3.1.3 注浆产品的生产工艺流程

见图4.4-3。

3.1.4 化工陶管类产品的生产工艺流程

化工陶管类产品的生产工艺流程见图4.4-4。

3.2 化工陶瓷的制作特点

3.2.1 坯体配方

坯料大致分为耐酸瓷、耐酸陶、耐酸耐温陶和工业瓷四类。几种化工陶瓷的实用配方见表4.4-6。耐酸陶瓷的化学组成见表4.4-7。

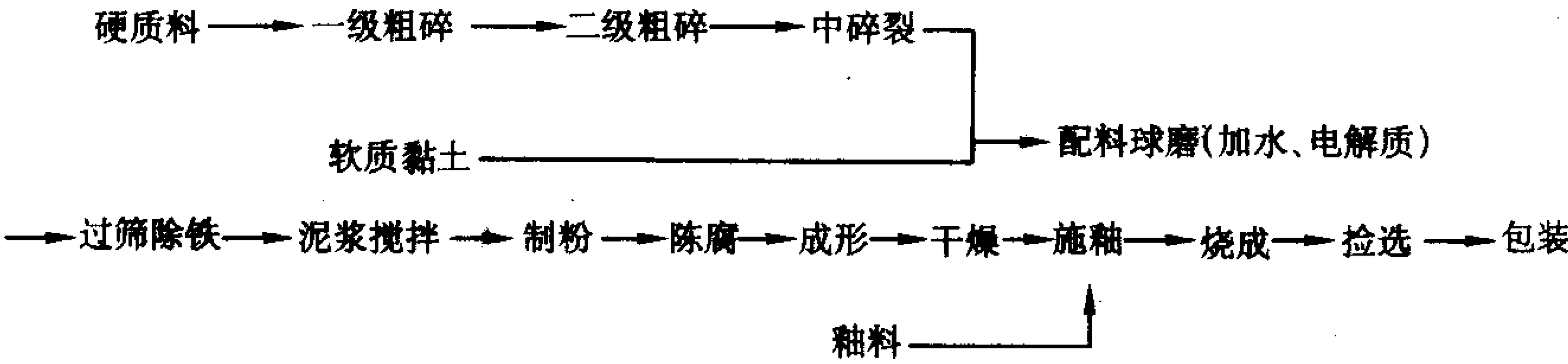


图4.4-2 半干压法成形耐酸砖的生产工艺流程

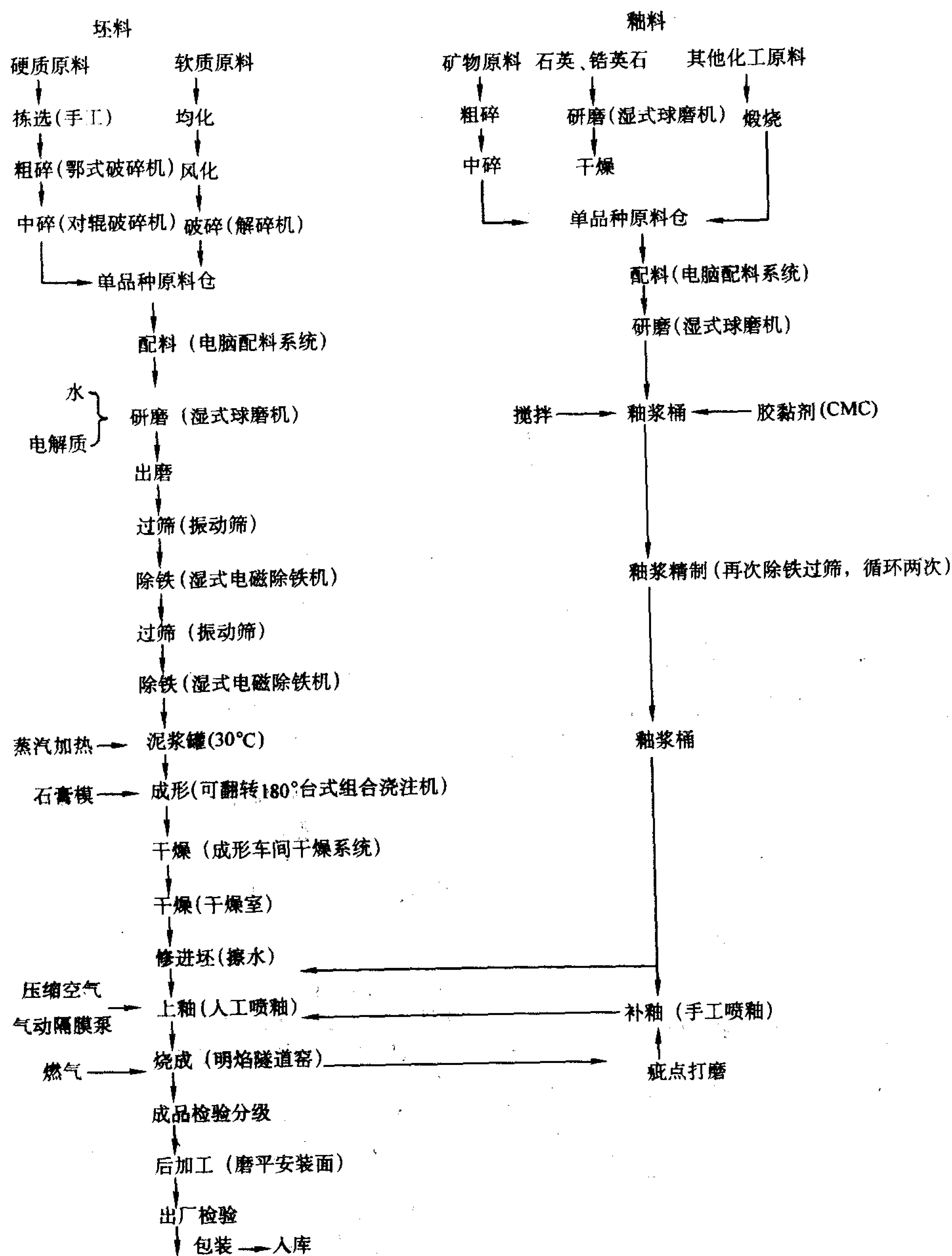
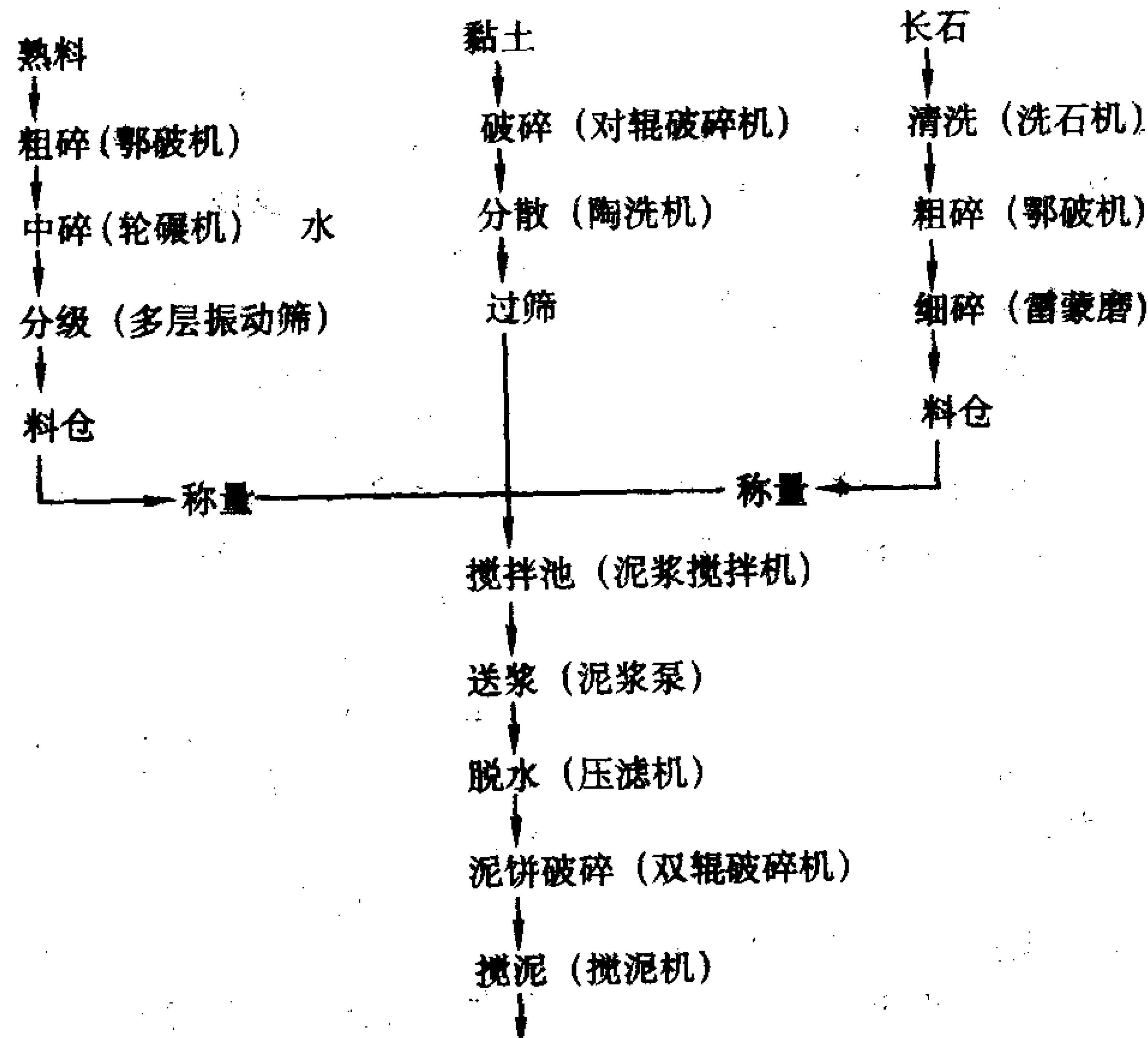


图 4.4-3 注浆产品的生产工艺流程



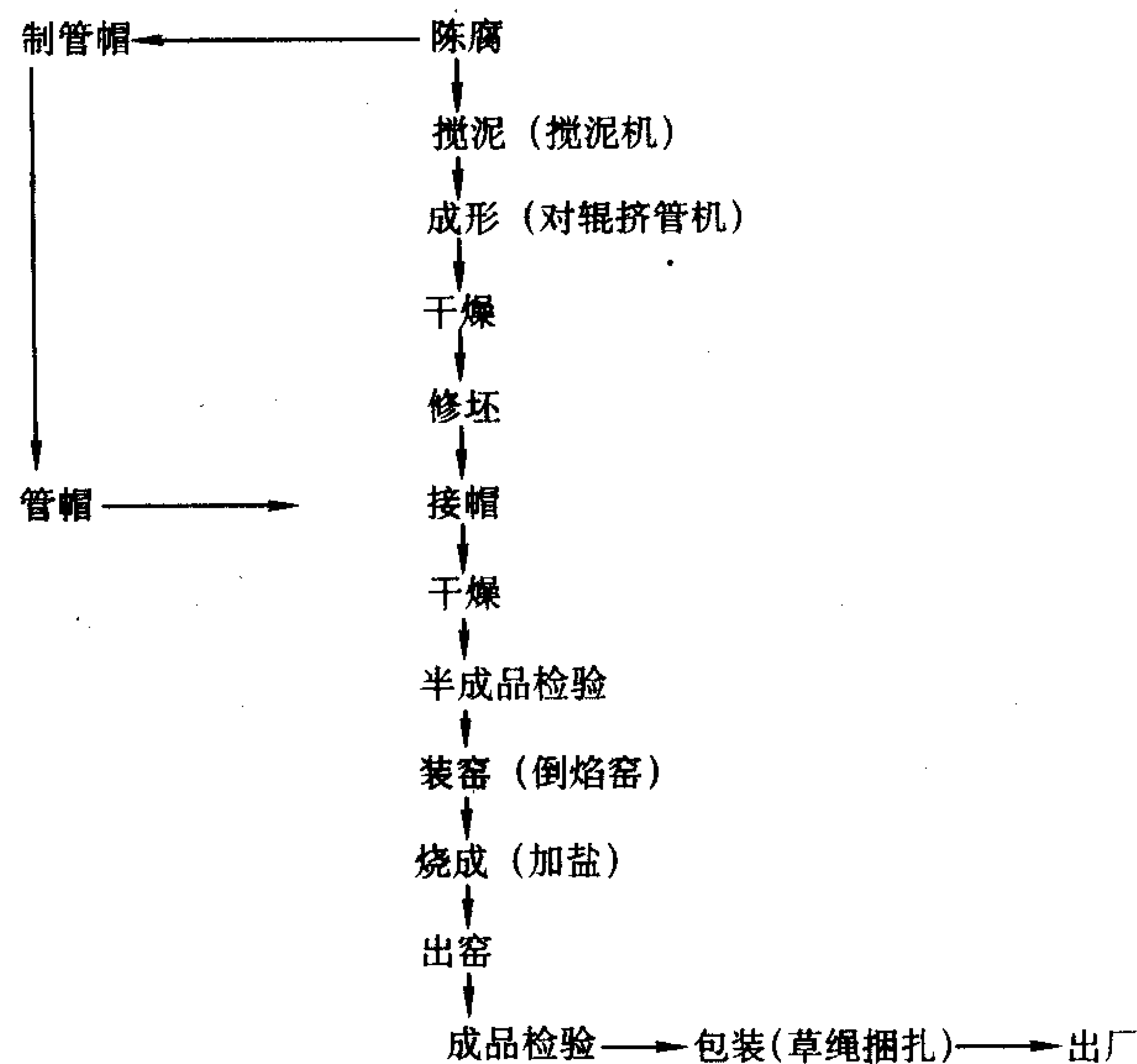


图 4.4-4 化工陶管类产品的生产工艺流程

表 4.4-6 几种化工陶瓷的实用配方 %

品种	黏土	废陶熟料	焦宝石熟料	滑石	长石	煅烧氧化铝	二氧化钛
耐酸陶制品	65	30			5		
耐酸耐温砖	45		40	12	3		
耐酸耐温设备	70		20	7	3		
机械陶注浆泥	70	20			10		
刚玉瓷衬里				0.74		100	0.2

表 4.4-7 耐酸陶瓷的化学组成 %

类别 \ 化学组成	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$MgO+CaO+NaO+K_2O$
耐酸瓷	65~80	15~30	≤2	2~10
耐酸陶	65~85	10~25	≤4	2~10
耐酸耐温砖	50~70	25~40	≤2	2~10
刚玉瓷	15~25	70~80	≤1	2~10

各种氧化物在酸性溶液中的溶解度大小可排列成下列顺序：$CaO>MgO>Al_2O_3>R_2O>Fe_2O_3>SiO_2$，即 RO 耐酸性最弱，$SiO_2$ 耐酸性最强，坯料中适当增加 K_2O 含量，可利于增加莫来石晶体的析出能力。

化工陶瓷的耐酸性在很大程度上取决于坯料的化学成分和矿物组成。耐酸度随着莫来石晶相的增多而提高，并随着吸水率的增大而降低。普通化工陶瓷的耐碱性较差，要提高制品的耐碱性、机械强度和热稳定性，就得在泥料中掺加各种矿物物质。在泥料中添加氧化镁、氧化锌、氧化锆和氧化钡等，能提高制品的耐碱性。添加氧化锆、碳化硅和刚玉等能提高制品的热导率和机械强度。

3.2.2 坯料制备

化工陶瓷坯料制备分为湿法和干法两种。

可塑坯料含水率 16%~22%，注浆坯料含水率 30%~35%，压制坯料含水率 8%~10%。

1）塑性坯料制备 将黏土淘洗制成泥浆，按配比称取熟料和熔剂原料，在黏土浆池中湿混合，压滤脱水后炼制成可塑泥料。也可以在炼泥时将熟料和熔剂原料混入泥料中制成可塑泥料。由于坯料中熟料较多，真空炼泥时机械磨损很大，铁质料易混入坯料中，故一般采用单轴或双轴搅拌机混合，然后用螺旋炼泥机捏炼。多熟料坯泥一般不作真空炼泥。

2）注浆坯料制备 将黏土浆的压滤泥饼或熟料、熔剂等原料混合，湿法球磨制成注浆坯料。

3）半干压坯料制备 将黏土淘洗制成泥浆，压滤脱水干燥成泥块，经轮碾机或锤式破碎机粉碎过筛，与熟料混合制成含水量 8%~10%左右的坯料。

近年来，生产上采用了热法备料。方法是：泥浆加热至 90℃，保温 24 h 并不断搅拌，然后浓缩制成各种坯料。采用热法备料可以有效地缩短原料的风化和陈腐时间，还可以使耐酸耐温砖的抗张强度提高 20%。

3.2.3 成形

化工陶瓷制品形状复杂，大小相差悬殊，成形方法主要有可塑成形、注浆成形和半干压成形三种。

1）可塑成形 可塑成形的坯泥必须陈腐一段时间后方可使用。对于圆形小件制品一般采用旋压成形或挤制成形；圆筒形薄壁管件采用低水分、大功率的挤管机挤制成形；大件制品或异形制品先用挤泥片机挤制泥片后，再用印坯、镶接或分段湿接方法成形。产量不大的异形大件品，目前仍沿用传统的手工镶接成形。手工镶接成形的操作步骤：制泥片→分段粘接→坯体整形→表面涂浆（粉浆）→内外光坯（湿修）。手工镶接成形的特点是依靠一些简单的工具设备，就能制作出各式各样体积庞大、构造复杂的坯件。但劳动强度大，工作效率低，生产周期长，不适宜组织大批量生产。

2）注浆成形 对于形状复杂且质量要求高的精细产品，如泵壳、叶轮、旋塞和搅拌器等，可采用注浆成形。根据制品的厚薄与大小，选用空心注浆或实心注浆。真空注浆和压力注浆是化工陶瓷生产中常用的方法。

3）半干压成形 对于尺寸较小、外形简单的制品，如耐酸砖、耐酸板等可用半干压成形。通常采用摩擦压机、杠杆压机或水压机压制。大件制品也可用气锤捣固或振动成形。对于致密度要求高的制品也可采用等静压成形。

3.2.4 干燥

化工陶瓷多为大型且形状复杂的制品，干燥过程中要特别注意防止变形和开裂。在手工镶接成形过程中，成形与干燥交替进行。必须注意将边缘、棱角等容易干燥处用湿布或塑料薄膜覆盖保湿，使之与其他部位的干燥同步进行。干燥

耐酸砖和小型坯件可采用隧道干燥器。干燥大件坯体主要是在室式干燥器内进行的。

干燥后的坯体必须进行检验，以防止不合格坯体入窑烧成。检验包括尺寸规格、变形和裂纹检验。裂纹检验是主要项目，生产中采用肉眼检查、放大镜检查和火油检查3种方法，坯体干燥至残余水分小于3%，即可入窑煅烧。

3.2.5　烧成与施釉

1）烧成　化工陶瓷大多采用倒焰窑或隧道窑裸装煅烧。装窑或装车时，根据坯体重、大和厚的特点，必须在坯体下放置泥料制成的垫片，以适应坯体的收缩，并保持火路通畅。小型填充圈和异形砖可以装钵烧成。管陶和耐酸砖可沿窑身四周烧成。配合装烧的旋塞要涂刷氧化铝浆防止粘接。

化工陶瓷制品一般在1 250～1 350℃下用氧化焰烧成。烧窑时点火到300℃阶段的升温应该缓慢，防止水分蒸发过快，收缩不一致导致坯体表面爆裂。在氧化分解阶段，由于配料中掺加熟料，气孔率增加，分解气体易于排除，升温速度可以加快。接近止火温度时，升温速度控制在5～10℃/h。特别是室内温差较大的要延长高火保温时间以使窑内温度接近一致。冷却时高温阶段可以快冷，700℃以下应慢冷，以防止坯内石英晶型转变引起冷炸现象。化工陶瓷用倒焰窑烧成时从点火到止火，一般需50～80 h。隧道窑烧成时间约60～80 h。图4.4-5是某厂100 m³倒焰窑的烧成曲线。图4.4-6是某厂104 m隧道窑的烧成曲线。

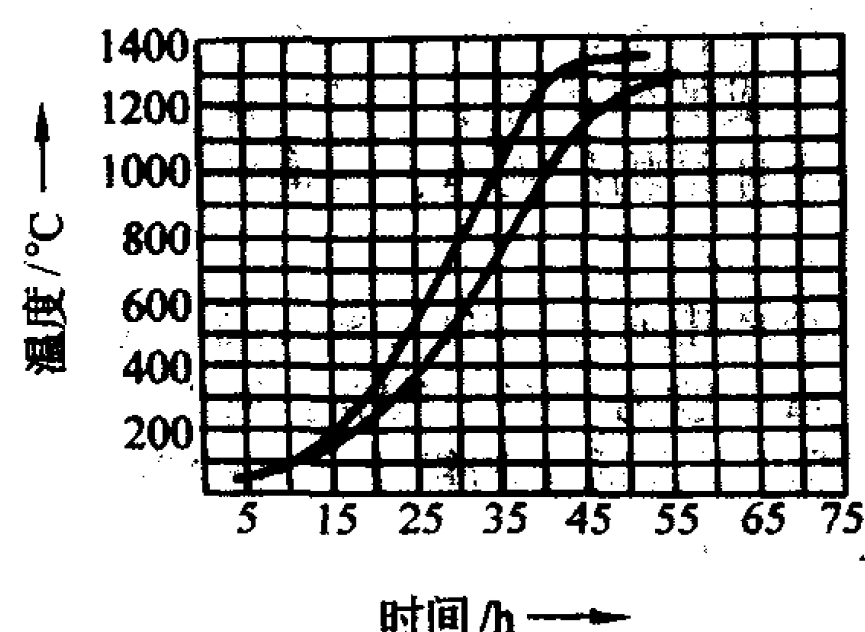


图4.4-5　某厂100 m³倒焰窑的烧成曲线

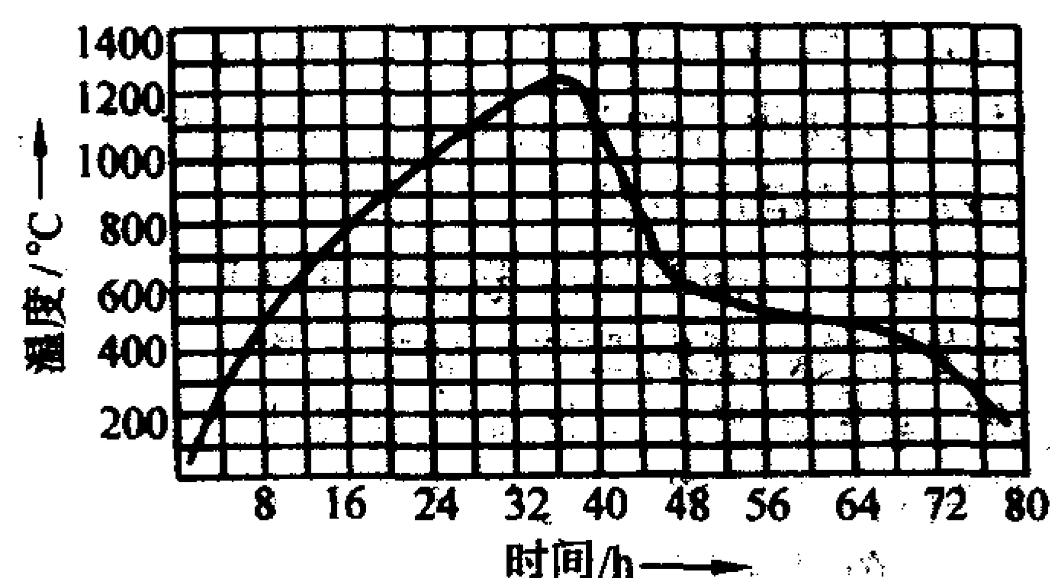


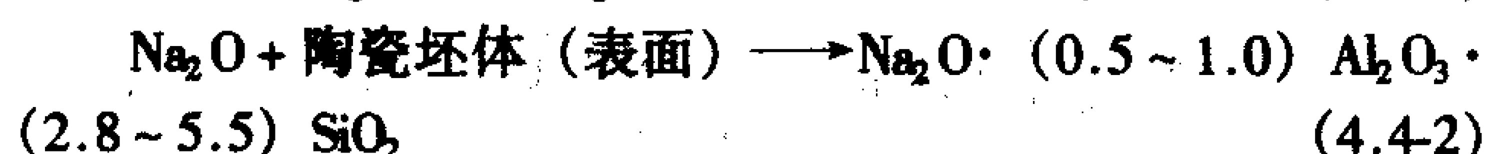
图4.4-6　某厂104 m隧道窑的烧成曲线

2）施釉　施釉的目的是使制品具有良好的不渗透性，增加耐酸性能。施用的釉料分为黏土-石灰釉和盐釉两类。由于盐釉的施釉操作简单，成本低廉，釉层具有坚固结实、与坯体结合紧密、热稳定性和化学稳定性较好且不开裂等优点而得到普遍采用。

盐釉是一种凝结釉。通过在高温时往燃烧室或窑内加入适当的食盐，食盐气化后和窑内的陶瓷坯体表面发生化学反应而生成一层棕黄色、有光泽的玻璃薄膜而生成。形成过程的化学式如下：



$$\alpha NaCl + H_2O \longrightarrow Na_2O + \alpha HCl \tag{4.4-1}$$



$$Na_2O + \text{陶瓷坯体（表面）} \longrightarrow Na_2O\cdot(0.5\sim1.0)\,Al_2O_3\cdot(2.8\sim5.5)\,SiO_2 \tag{4.4-2}$$

盐釉的颜色由 Fe_2O_3 以及坯体中 SiO_2 和 CaO 的含量决定，窑内气氛的性质对呈色也有影响。氧化气氛使釉层呈黄色到棕红色，还原气氛使釉层呈灰色，加入一些 $MnCl_2$ 还可得到其他色调。

食盐加入量按产品的数量和质量要求而定。一般倒焰窑每立方米容积用盐0.2～3 kg。为使反应充分进行和获得色调均匀的釉层，通常食盐分两次加入。某厂倒焰窑烧成时的具体操作方法如下：煅烧至止火温度1 280℃，保温4 h，坯体接近玻化。此时稍放低倒焰窑的烟道闸板，打开火箱口，第一次投入食盐，并立即把闸板降到底。约30 min后将闸板慢慢升至上釉前的高度，重新加煤升温。当炉温回升到1 280℃时，待窑内烟清后再第二次投入食盐。采用一次施釉也能获得满意的效果。

目前国内外已采用盐釉烧成的隧道窑。据资料介绍，日本建造的隧道窑在烧成带侧设置盐釉烧成室。在900～1 200℃左右，坯体经盐釉烧成室使表面吸附盐蒸气而形成盐釉。此窑结构特点是盐釉烧成室有隔墙，盐气氛不会进入隧道窑内，避免了对砌窑耐火砖及窑车设备的腐蚀作用。而前斯洛伐克建造的盐釉隧道窑则在烧成带末端附近设置辅助燃烧室，盐蒸气由此流入烧成带窑内，与坯体反应形成盐釉。此窑的结构特点是含盐烟气从设置在烧成带下部的几对排烟孔进入纵向烟道，以免在不适当的温度区段与制品发生接触。辅助燃烧室加盐是自动的连续不间断进行的。我国某化工建陶厂建造的104 m煤烧盐釉隧道窑，在烧成带末端燃烧室加入食盐。间隔1 h左右投盐一次。该窑的含盐烟气直接由预热带排烟孔排出。实践证明，此法烧成的产品质量甚佳。

化工陶瓷的烧成必须避免还原气氛。如果坯体烧结前气氛控制不当，未烧掉的碳素会形成“黑心”，影响产品质量。如果烧结前烧了还原焰后再烧氧化焰，则碳素变成 CO_2 逸出，由于此时坯体已近玻化，因而易形成鼓泡。

3.2.6　加工、装配与检验

化工陶瓷制品在生产过程中难免会产生一定的变形，因此需要配合的表面和密封面都要经过机械加工，使尺寸精度达到设计要求，才能进行装配。

陶瓷零件的加工可用车床进行切削，用铣床进行铣削和用磨床进行磨削。由于陶瓷材料硬而脆，强度低，一般都采用砂轮磨削。陶瓷零件作内圆磨削和外面磨削应采用金属结合剂和金刚石砂轮。也可采用相互研磨的方法进行加工。

在装配陶瓷机械时，考虑到陶瓷材料抗张强度小，没有延展性的特点，要避免装配过紧及剧烈振动和冲击。同时，金属零件较易加工，装配时要尽量凑合陶瓷零件。陶瓷泵叶轮与传动钢轴可以采用耐酸水泥-水玻璃或环氧树脂等胶合剂胶装。

化工陶瓷产品出厂检验项目为外观检验、物理性能检验和力学性能检验等。物理性能检验主要包括吸水率、化学稳定性、耐温度急变性和机械强度等项目。力学性能检验因产品类别不同而有多种项目，如泵与风机的特性曲线试验，受压容器的内壁水压试验，真空过滤器的减压试验，排水管道的内部水压和外部荷重破坏试验及加压容器的水浴、油浴或蒸汽浴试验等。

3.2.7　几种化工陶瓷的制作

1）耐酸砖　耐酸砖坯料由黏土、长石、石英等矿物配制而成。表4.4-8是某厂耐酸砖坯料的配方。

表4.4-8　某厂耐酸砖坯料配方

原料 \ 含量/% \ 配方号	A	B
二顺泥	15	10
大岭泥	15	
大同砂	30	

续表 4.4-8

原料 \ 含量/% \ 配方号	A	B
大龙砂	35	
仓后泥	5	
长石		5
白泥		30
焦宝石粉		55

耐酸砖不追求白度指标，配方中引入 Fe_2O_3 能有效地提高耐酸性能和降低制品的烧成温度，配料中含7%的 Fe_2O_3，可制得性能极好的耐酸砖。烧成温度为1 170℃，制品的性能如下：耐酸度大于99%；吸水率0.2～0.5%；抗压强度147～157 MPa，热稳定性为150℃至室温大于15次不裂。

为提高黏土的可塑性，常将原料经水簸精制或陶洗机淘洗，也采用将去杂质的黏土放在泥浆池中用水浸5～7天，泥浆沉淀干燥至含水率25%左右后送配料。耐酸砖生产中采用有效的热法配料，方法是：把泥浆加热至90℃，历24 h，经常搅拌，然后浓缩送炼泥机捏炼。这种制料制备特点是：可用当年开采的黏土，不需经过长时间的风化、困泥等过程，由于水的黏度降低，加强对黏土的劈裂作用，获得细小的颗粒，增加了颗粒的表面能，有助于烧结。加热还能使泥料中空气易于排除，增加坯体的干燥强度。用热法配料制备耐酸砖，可提高抗张强度20%。

耐酸砖多采用半干压成形，备料在搅拌器内混合，水分控制为8%～10%。采用摩擦压力机成形。

生坯在隧道干燥器中干燥23～30 h，水分为2%～5%。

耐酸板、砖和小型化工陶瓷制品在倒焰窑混合装窑时，装窑密度可达0.4～0.5 t/m³，而和大型化工设备混合装窑时，装窑密度为0.4～0.6 t/m³，小型化工陶瓷制品（小于50 kg）与耐酸砖一道装烧，于隧道窑每车可装1.5～2 t。

耐酸砖的烧成温度一般在1 200～1 280℃之间，表面除可施黏土-长石釉外，还可施盐釉。

耐酸砖烧成时，气氛、升温、速率、降温速率和保温时间对烧成中物理化学反应历程和制品性能有重大影响。图4.4-7和表4.4-9分别为所试验的耐酸砖烧成制度曲线和在不同的烧成制度下耐酸砖的物理化学性能。

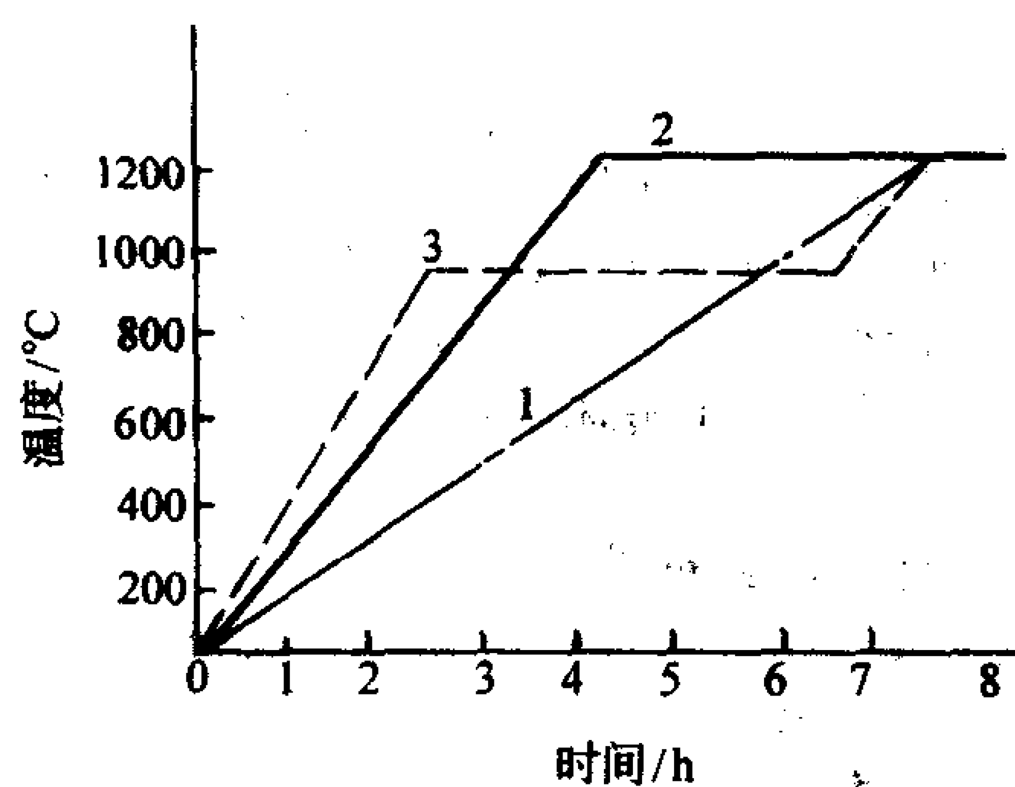


图 4.4-7 耐酸砖的烧成制度

第一种制度下烧成的制品，外层的热膨胀比内层大很多，在热交换中易被坏。

第二种制度，在最高温度下保温3 h，减少内外层膨胀差，热稳定性可达1～3次。在900℃下保温4 h（第三种制度）内外层膨胀无差别，热稳定性优良。

表 4.4-9 不同烧成制度下耐酸砖的物理化学性能

坯料号	烧成制度	总收缩/%	吸水率/%	抗弯强度/MPa	抗压强度/MPa	热稳定性交换次数	耐酸度/%
A	Ⅰ	11	2.3	31	129	0	97.8
	Ⅱ	12.5	2.3	30	120	3	97.77
	Ⅲ	12.6	2.2	30	130	10	98.01
B	Ⅰ	11.8	2.2	28	110	0	97.3
	Ⅱ	12.3	2.1	31	120	1	97.42
	Ⅲ	12.1	2.4	32	130	8	98.04

对外层和内层的 Fe_2O_3 和 FeO 含量测试表明，加热制度对坯体内的氧化和还原过程有重要影响，内层的 FeO 是有机物还原而得，FeO 是强有力的还原剂，在坯体中能和 SiO_2 与 Al_2O_3 作用产生低温玻璃，降低坯的膨胀系数，但外层这个过程就比较轻。第二种制度虽在最高温度下保温3 h，但由于有机物未完全氧化，也如第一种制度一样形成坯体“黑心”。第三种制度在800～900℃下保温，碳素充分燃烧，克服了 Fe_2O_3 的还原过程。这是解决快速烧成耐酸砖“黑心”的一项有力措施。

2）化学瓷

① 坯料配方和釉料配方　与普通硬质瓷相比，在组成方面，化学瓷含有较多的莫来石晶体、很少的残留石英。针状莫来石结晶组成的网状骨架与略具弹性的硅酸质玻璃基底配合，形成了瓷坯结构的主体，这是赋予化学瓷制品上述优良性能的保证。

为了促使瓷坯中有较多的莫来石晶体生成，坯料中高岭土原料的引入量一般为50%～70%。有时为了提高坯料中的 Al_2O_3 含量，还可引入适量的铝矾土和少量的工业氧化铝。

残留石英的存在会严重恶化制品的热稳定性。为减少瓷坯中残留石英含量，在化学瓷坯料中应尽可能少加或不加石英。我国北方瓷区坯料中，为了调节坯料工艺性能，把石英作瘠性料引入，引入量常控制在15%左右。南方瓷区坯料中则多用 SiO_2 含量较高的瓷土，而不引入石英原料。这些瓷土中的硅氧多以化合物形式存在，烧成时较易溶于液相中，这对提高热稳定性有利。

制定化学瓷坯料配方还应考虑到使坯料具有较理想的工艺性能。对坩埚类、蒸发皿类制品的坯料，主要应注意选择有利于改善泥浆流动性及干坯强度的黏土原料；对用可塑法成形的管类制品，则应引入适量的膨润土作增塑剂；为保证 Al_2O_3 含量以避免黏土引入量过多而影响成形工艺性能，可预烧一部分黏土加入。在配方中还应引入一部分熔剂原料，常用的有长石、白云石和滑石。由于化学瓷烧成温度高，熔剂原料的引入量一般较少，如引入长石，其加入量在20%以下。

化学瓷坯料的化学组成可用下列坯式表示。

坩埚类、蒸发皿类和舟类制品：(0.1～0.24) $R_2O\cdot1.0Al_2O_3\cdot$(3.5～5) SiO_2。

管类制品：(0.1～0.2) $R_2O\cdot1.0Al_2O_3\cdot$(2～3) SiO_2。

表4.4-10和表4.4-11分别列出了几种化学瓷制品的坯料配方和化学组成。

化学瓷釉料的主要原料有石英、长石、高岭土、石灰石和滑石等。釉式可参考下式：$\left.\begin{matrix}0.3R_2O\\0.7RO\end{matrix}\right\}\cdot$(0.8～1.6) $Al_2O_3\cdot$(8～16) SiO_2。

某厂生产的化学瓷坩埚、蒸发皿所用釉料的配方及化学组成如下。

表 4.4-10 几种化学瓷的坯料配方 %

坯料 \ 原料	石英	长石	大同土	烧大同土	工业氧化铝	紫木节	烧B石粉	烧徐水土	介牌泥	邵东高铝黏土	醴陵东乡泥	茅坡泥	滑石
1# 坩埚、蒸发皿坯料	17	18	46	4		15							
2# 坩埚、蒸发皿坯料		10	47		5	15		15					8
3# 坩埚、蒸发皿坯料									50	25	15	10	
4# 坩埚、蒸发皿坯料	13	16	26			17	28						

表 4.4-11 几种化学瓷的化学组成 %

坯料 \ 化学组成	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	灼减	合计
1# 坩埚、蒸发皿、舟类制品	64.71	30.64	0.29	0.72	1.16	0.11	1.61	0.77	—	100.01
2# 坩埚、蒸发皿制品	58.51	34.29	0.30	0.46	0.59	2.74	1.90	1.21	—	100
3# 坩埚坯料	62.09	29.23	0.32		0.72	—	1.72	0.79	5.5	100.37
4# 管类制品	51.44	43.85	0.25	0.64	0.74	—	2.08	0.90	/	99.90
美国"考尔斯"化学瓷	53.74	39.48	0.44	0.87	2.16	0.42	2.2	0.76	—	100.07

釉料配方：石英48%、长石23.5%、石灰石8.5%、高岭土20%。

化学组成：$SiO_2$74.74%、$Al_2O_3$10.84%、CaO3.63%、MgO0.28%、K_2O2.45%、Na_2O0.67%、灼减6.89%。

② 坯釉料制备 化学瓷坯釉料制备工艺过程与日用瓷相同，只是在某些工艺控制方面应予以注意。化学瓷坯料的颗粒细度比日用瓷要细，万孔筛筛余量约为0.2%~0.6%，这有利于坯体充分烧结，获得较高的技术性能。化学瓷多在高温下使用，含铁斑点会直接影响制品的耐高温性能，因此强化坯釉料除铁工艺品十分重要。

③ 成形 化学瓷制品多用注浆法成形。国内生产燃烧管已采用挤制法成形，这样能制得管壁厚度均匀，规格形状一致的坯件。坩埚、蒸发皿类制品要求器壁较薄，使用面光滑，这就需要在成形过程中严格控制料浆的流动性、坯料干燥强度和坯件厚度。

化学瓷制品多用浸釉法施釉。应特别注意控制釉浆密度和釉层厚度。偏厚的釉层会明显降低热稳定性。

④ 烧成 化学瓷烧成温度较高，一般为1 380~1 410℃。现多采用倒焰窑烧成。坩埚、蒸发皿和舟类坯件采用对口装或扣放在垫托上的装法。坯件口沿部应均匀涂抹一薄层细磨的防粘涂料。管类制品采用吊装方法，把管坯插吊在一带孔的耐火板上。为减少变形，应将耐火板码放平，还可在管坯尾部粘坠一耐火物。

烧成过程中产生的烟熏缺陷不仅影响制品的外观质量，而且会降低热稳定性。因此，在950~1 050℃温区内保持窑内强氧化气氛、缩小窑内温差就显得更为重要。

3）化工泵用瓷

① 泵体、泵盖 泵体、泵盖的坯体配方、化学组成及瓷件的物理力学性能分别见表4.4-12和表4.4-13。

表 4.4-12 化工泵体、泵盖用瓷的坯体配方及化学组成 %

坯体配方

黏土	烧石英	煅烧焦宝石	生焦宝石	长石	坊子土	朔县土
30	10	20	10	15	10	5

续表 4.4-12

化学组成

烧失量	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
5.41	62.18	27.54	1.34	0.5	0.45

表 4.4-13 化工泵体、泵盖瓷件的物理力学性能

干燥收缩/%	烧成收缩/%	吸水率/%	堆密度/$g \cdot cm^{-3}$	耐酸度/%	抗拉强度/MPa	抗弯强度/MPa	抗压强度/MPa
4.2	11	0.4~0.8	2.1~2.25	98.85	29~39	44~54	275~343

为制得精度高、成本低的瓷泵壳体，通常成形出比壳体要求尺寸稍大的坯体，其中装入与其内部形状相同、用同质原料做成的芯型，然后烧制而成。

② 陶瓷叶轮 陶瓷叶轮尺寸较大，形状复杂。生坯采用注浆成形，要求泥浆性能好；生坯易于粘接；为达到精确尺寸，要求烧后可加工性能良好，与轴粘接牢固。

为达到要求的机械强度和热稳定性，我国多采用莫来石质制造叶轮。配方中引入氧化铝和焦宝石提高氧化铝的含量，以便生成更多的莫来石提高制品的强度。熔剂采用白云石，烧成时生成钙长石玻璃。莫来石质叶轮的坯体配方、化学组成及瓷件的物理力学性能分别见表4.4-14和表4.4-15。

表 4.4-14 莫来石质叶轮的坯体配方及化学组成 %

坯体配方

黏土	烧工业氧化铝	烧焦宝石	白云石
21	45	25	9

化学组成

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	灼减
24.15	63.45	0.61	0.34	3.22	1.73	0.49	0.41	5.96

表 4.4-15 莫来石质叶轮瓷件的物理力学性能

吸水率/%	体积密度 /g·cm⁻³	抗张强度 /MPa	线胀系数（20～800℃） /10⁻⁶K⁻¹
0.05～0.17	2.9	50～60	5.17

陶瓷叶轮采用压力注浆成形，以加速坯体成形速度、提高生坯密度、减少坯体干燥收缩。

在需要把不同部件通过烧成连为一整体时，采用"套装"的装窑方法。如形状极为复杂的DT型多级泵的中段和导叶、出水段和导叶，尺寸精度要求高，采用生坯"套装"的方法，通过烧成使它们连成一体，可减少各部件间的变形，减少生坯垫板和瓷件的冷加工工作量。

③ 氮化硅轴套 采用氮化硅材料制作耐酸泵的密封环。制备工艺如下：工业硅粉→球磨→加胶黏剂混合→烘干→过筛→等静压成形→预氮化→车削加工→氮化烧结→研磨加工→轴套成品。

工业硅粉经干磨后过250目，筛余10%，加入聚乙烯醇水溶液混合后，干燥至含水率3%左右，装入橡胶模，采用的等静压成形压力为170～196 MPa，生坯密度为1.65×10^3 kg/m³。

工业硅粉的主要化学组成和粒度见表4.4-16。

表 4.4-16 工业硅粉的主要化学组成和粒度 %

产地	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	CuO	TiO_2	粒度/目
广州	97	1	0.02	1	0.003	0.03	0.01	>80

为了便于加工，需将等静压成形后的坯体预氮化处理。预氮化在氮气炉中进行。常用的预氮化温度曲线见图4.4-8。

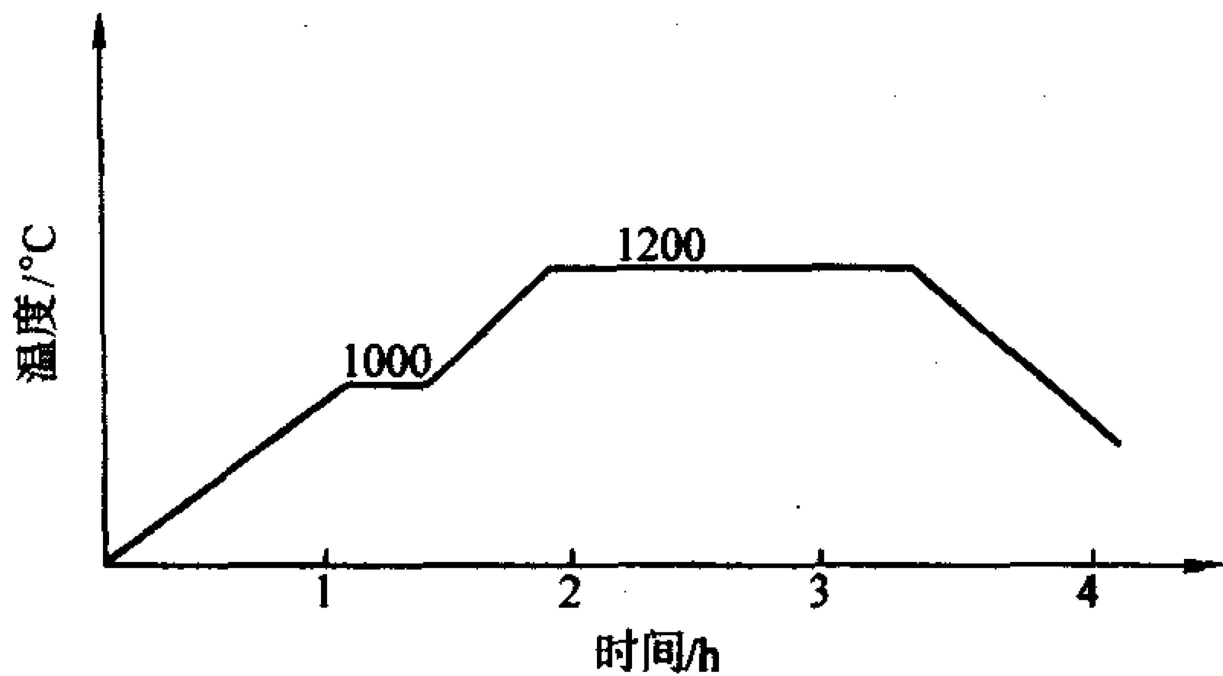


图 4.4-8 等静压成形坯体的预氮化温度曲线

氮化率为7%～9%的坯体需经机械加工，并留有适当的研磨量，最终氮化烧结研磨成符合尺寸精度的制品。

过去采用预定的阶梯式升温制度和超温氮化，常引起氮化率的不均匀，降低了瓷件的机械强度。采用"以气耗定升温"的氮化制度能有效地控制反应烧结过程，提高瓷件的强度（从245 MPa增为280 MPa）。这工艺过程为：预先确定标准炉压、起始和最终氮化温度、升温速度和给气速率、以炉子氮化的参数作为参数控制升温。反应烧结时炉内氮气压小于控制压，说明氮化反应正在进行，炉温不变；若大于控制压，炉温将上升，直到氮化反应达到新的平衡。最终的氮化温度应低于硅熔点温度，此时氮化率高而均匀，同时也减少气量损耗。

采用氮化硅作耐酸泵的密封轴套，在66%～72%的稀硫酸（含1%～5%的硝酸）、温度为65～75℃下运转两个月，无腐蚀和磨损痕迹。而用作泵密封轴套输送13.5%～15%的氨液、温度为38～40℃下运行4个月，也没有发现受腐蚀磨损的现象。但在98%的浓硝酸中动态情况下产生严重的腐蚀磨损。采用高纯的氧化铝陶瓷作密封轴套，可正常运转4 000 h以上，在采用SiC材料作轴套时，耐热性能良好，高温下操作不使液膜气化，而使密封件处于良好的操作状态，SiC能耐HCl、HF、H_2SO_4及HF和HNO_3混合酸。在500～600℃下，SiC才会与氧起反应。在100℃下、50% NaOH溶液中，不受腐蚀，且SiC密度小，对轻化密封件也有利。但SiC比WC显得强度低，脆性大是其不足。

表4.4-17为SiC、WC、Al_2O_3材料物理力学性能的比较。

表 4.4-17 SiC、WC、Al_2O_3 材料物理力学性能的比较

材料名称	SiC	WC	Al_2O_3
密度/g·cm⁻³	3.2	4.5	3.80
热导率/W·(m·K)⁻¹	84	93	2.5
线胀系数/10⁻⁶K⁻¹	4	4.9	6.8
耐热性/℃	527	627～727	—
抗张强度/MPa	98～196	1 273～1 960	176
抗压强度/MPa	1 290	3 920	2 156
抗弯强度/MPa	245～345	588	—

4）化工阀门用瓷 阀门衬里采用刚玉瓷。刚玉瓷具有较好的耐氢氟酸和热碱的腐蚀性能。刚玉瓷的坯体配方和化学组成见表4.4-18、瓷件的物理力学性能见表4.4-19。

表 4.4-18 刚玉瓷坯体配方和化学组成 %

坯体配方

煅烧氧化铝	二氧化钛	烧滑石
100	0.2	0.74

化学组成

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	烧失量
1.61	97.61	0.1	0.05	微	微	0.4	0.08	0.8

表 4.4-19 刚玉瓷件的物理力学性能

吸水率 /%	相对密度	抗压强度 /MPa	抗张强度 /MPa	抗弯强度 /MPa
<0.1	3.73	150～160	120～140	210～230
冲击韧度 /J·m⁻²	洛氏硬度	热稳定性	耐磨度 /g·cm⁻²	球阀耐水压 /MPa
(7～8)×10³	85～86	18.5℃冷水至200℃，反复10次不裂	0.06～0.07	4～5 破裂

加入二氧化钛和烧滑石是为了降低烧成温度和提高制品的热稳定性。

为降低烧成温度和提高浆料的悬浮性，需对煅烧的氧化铝细磨加工。细磨氧化铝的颗粒组成见表4.4-20。

表 4.4-20 细磨氧化铝的颗粒组成

颗粒尺寸	>50 μm	50～30 μm	30～10 μm	10～6 μm	6～1 μm	<1 μm
含量/%	2.4	0.3	0.8	12.8	61.3	20.3

4 化工陶瓷的发展趋向

4.1 金属铠装和玻璃钢复合增强

金属铠装是在化工陶瓷制品的外表用铸铁、铝合金等金属材料加固外壳的一种增强方法。陶瓷铠装塔是化工陶瓷塔

的更新换代产品。陶瓷塔作铁壳铠装时，陶瓷件与外壳中间注满胶泥，使之牢固粘成一个整体。每个塔体之间及塔体与外部管道均采用钢制法兰连接，由螺栓紧固，大大增加了塔体结构强度，同时提高了塔的热稳定性、内压强度和安全系数。

玻璃钢复合增强化工陶瓷材料是陶瓷、玻璃纤维和树脂复合成的耐腐材料，其中增强材料是用树脂作粘接剂，玻璃纤维为基质制成的，它具有重量轻、强度大、耐腐蚀、工艺简单等优点。采用玻璃钢增强可以克服脆性，提高机械强度，适于制造化工生产中压力较高及介质腐蚀较强的陶瓷反应器、塔和管道。目前采用的工艺方法为手糊法、缠绕法和喷射法三种。按成形过程中合成树脂状态的不同，又分为干法和湿法两种。手糊法生产玻璃钢复合增强陶瓷的工艺过程见图4.4-9。

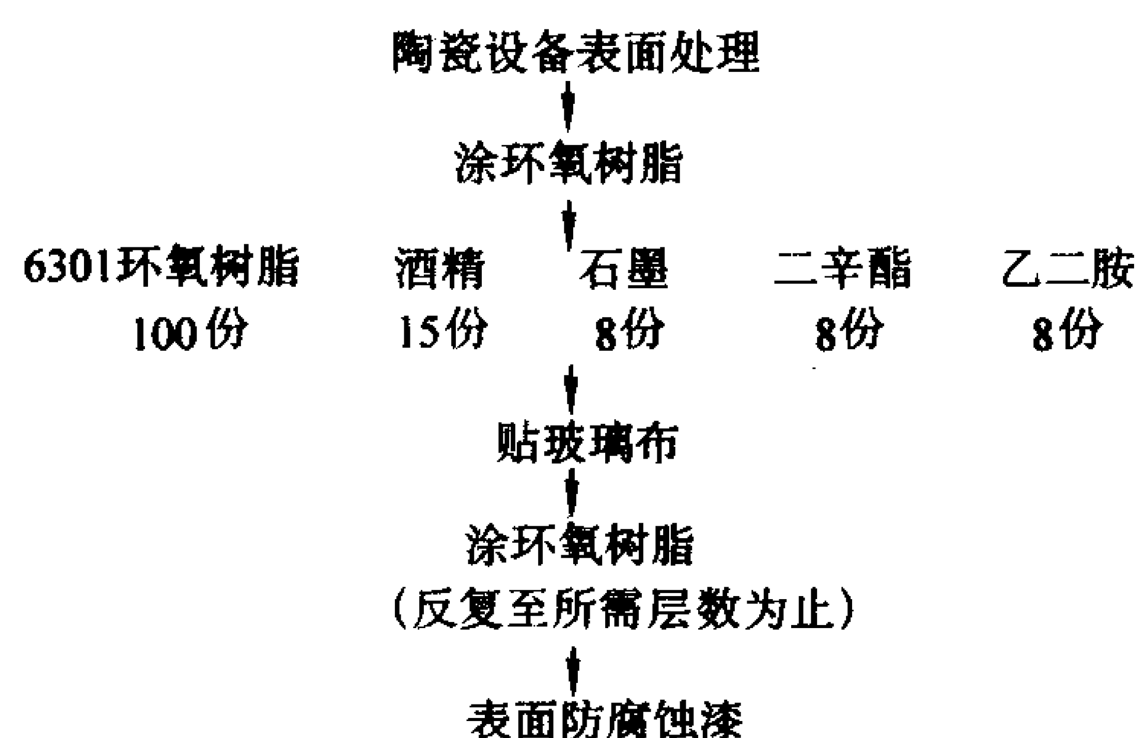


图4.4-9　玻璃钢复合增强化工陶瓷的工艺过程

4.2　材质选用

化工陶瓷设备的性能与选用的陶瓷材质有关，耐腐蚀陶瓷泵中所有与介质接触的部位，如泵壳、泵盖、叶轮和轴套等均为陶瓷材料。根据各部位零件使用的不同要求，泵壳和壳盖不承受冲击负荷，可选用普通硬质瓷。作为叶轮的陶瓷材料，要求有较高的强度和热稳定性，故选用莫来石或刚玉质瓷。轴套采用氮化硅质陶瓷材料制造，也有一些国家趋向采用刚玉质。

氮化硅是近年来国内外积极研制的一种新型耐腐蚀材料，具有极好的耐磨性和自润滑性。它除了具有优良的物理化学性能外，还具有制作工艺简单、易于加工等特点，是制造化工陶瓷泵密封圈、轴承轴套、叶轮、叶片的理想材料。

4.3　新型化工陶瓷的技术动态

为克服陶瓷的脆性、热稳定性差、不抗氢氟酸和高温碱液侵蚀等特点，国外研制和采用了许多新型材料，如高铝质、堇青石质、镁橄榄石质、锆质、锂铝硅酸盐质和氮化硅质材料等，并采用玻璃钢、铸铁、铝合金铠装等方法，克服了黏土质化工陶瓷脆性大、热稳定性差等缺点。

美国、英国等国采用了氧化铝含量大于85%的刚玉质瓷作为耐蚀，耐磨的精密部件，还采用了氮化硅陶瓷作化学泵的端面密封，当处理浓盐酸时，其耐腐蚀性超过氧化铝瓷件。日本陶瓷泵的叶轮均用锆质瓷制造，而离心式鼓风机和多级鼓风机则采用钛质瓷制造。英国采用在黏土质坯料中加入滑石的方法形成一定的堇青石，并采用加入含锂化合物形成锂硅酸盐的方法制成线胀系数为零的产品。前苏联以石英岩、正磷酸（2%～3%）为主要成分，研制硅磷酸盐耐酸制品。这种材料在醋酸中的化学稳定性很高（93.7%～99.9%）。日本和德国均采用树脂胶泥为胶接材料，以改善衬砖外部接口的渗透情况。

对耐氢氟酸和耐碱的陶瓷材料，各国也做了许多研究。前苏联利用石棉尾矿制造耐酸耐碱制品，烧结后主晶相为镁橄榄石和斜顽辉石。耐酸性98%～99%，耐碱性90%～95%，吸水率小于2%。这种制品在550℃、四氯化碳介质中有较好的稳定性。美国用黏土45%、滑石20%、碳酸钡20%、长石15%制得了抗碱的塔填料。德国以氧化钡、钡长石和镁橄榄石等为原料制得了抗碱性优良的制品。同时，德国还研制了一种抗氢氟酸侵蚀的氟化钙陶瓷材料，其密度为3.04×10^3 kg/m^3，莫氏硬度3.5～4，初始破裂强度为35.2 MPa，线胀系数为24.3×10^{-6} K^{-1}（20～800℃）。据称它是在氢氟酸中浸渍100 h而不受损伤的唯一材料，可作熔化铀、钚的容器材料及有氟及氢化物的反应器材料。纳米陶瓷、精细陶瓷的发展也使化工陶瓷的应用领域有了更大的拓展。

4.4　新型化工陶瓷材料的应用领域

4.4.1　在催化剂和催化剂载体方面的应用

见表4.4-21。

表4.4-21　陶瓷催化剂载体的应用实例

催化剂	陶瓷载体
石油精制用催化剂	γ-氧化铝，沸石，二氧化硅-氧化铝
气相氧化用催化剂①	α-氧化铝，SiC，二氧化硅
汽车排气处理用催化剂	γ-氧化铝，堇青石
脱硝用催化剂	γ-氧化铝，二氧化钛系
接触氧化用催化剂	α-氧化铝

①　制造无水邻苯二甲酸、无水马来酸、环氧乙烷、丙烯酸。

4.4.2　在固定化酶载体方面的应用

用多孔陶瓷和多孔玻璃为载体的固定化酶的应用实例见表4.4-22。

表4.4-22　用多孔陶瓷和多孔玻璃为载体的固定化酶应用实例

酶	载体	细孔径/0.1 nm	用途
转化酶	多孔玻璃	—	转化蔗糖
乳糖酶	多孔玻璃	425	水解干酪
胃蛋白酶	多孔玻璃	550	通过分解蛋白质，制造氨基酸
胰蛋白酶	多孔玻璃	550	
蛋白酶	多孔玻璃（ZrO_2）	—	
葡萄糖淀粉酶	多孔玻璃（ZrO_2）	—	将淀粉转化为葡萄糖
葡萄糖异构酶	氧化铝陶瓷	175	将葡萄糖转化为果糖
葡萄糖氧化酶	二氧化钛陶瓷	420	除去卵中葡萄糖
酰化氨基酸水解酶	二氧化硅陶瓷	470	制造L-氨基酸

多孔陶瓷还可用于制作电解用隔膜、陶瓷隔音板、熔融金属的过滤、放射性废物燃烧排气过滤，酿造、制糖等食品工业中的精密过滤，污水处理用散气装置等。

4.4.3　制作系列精细陶瓷阀门

（1）典型精细陶瓷的性能

典型氧化铝陶瓷、氮化硅陶瓷、碳化硅陶瓷的物理力学性能见表4.4-23。

（2）精细陶瓷阀门的特性

1）精细陶瓷阀门的特点

① 接触液体的部件全部由陶瓷构成；

② 对酸、碱等试剂的抗化学药品性优于其他类型的阀门；

③ 硬度仅次于金刚石，强度高，耐磨性能好；

表 4.4-23 典型精细陶瓷的物理力学性能

项目 \ 材料	氧化铝（99%）	氮化硅	碳化硅
颜色	白色	褐色	黑色
松密度/$g\cdot cm^{-3}$	3.8	3.2	3.1
气孔率/%	0	0.1	—
抗折强度/MPa	310	500	500
洛氏硬度（HRA）	87	91	94
弹性模量/GPa	350	300	400
泊松比	0.25	0.27	0.16
线胀系数（40～800℃）/$10^{-4}K^{-1}$	7.7	3.7	4.2
热导率（20℃）/$W\cdot(cm\cdot K)^{-1}$	0.06	0.03	0.16

④ 管套、阀箱、球阀座等与液体接触的部分不泄漏；

⑤ 氧化铝的使用温度范围在200℃以下，碳化硅和氮化硅的使用温度范围可达700～800℃。使用压力范围一般为0.7～5.0 MPa，特殊的可达30 MPa。

2）精细陶瓷球阀的性能见表4.4-24。

表 4.4-24 精细陶瓷球阀的性能

项目	性能										
耐压力试验/MPa	1.5										
最高使用压力/MPa	0.7～1.0										
最高使用温度/℃	180										
阀门的泄漏量（压力0.5 MPa）/$mL\cdot in^{-1}$	水	0～1									
	空气	约10～30									
最大 C_v 值	1/2B	3/4B	1B	1½B	2B	2½B	3B	4B	6B	8B	
	5	9	17	35	50	80	120	200	500	750	

3）精细陶瓷旋塞阀、蝶阀、针阀的规格 分别见表4.4-25～表4.4-27。

表 4.4-25 精细陶瓷旋塞阀的规格

项目	性能				
型号	1/2B～2B				
耐压力试验/MPa	3.0				
最高使用压力/MPa	2.0				
最高使用温度/℃	180				
泄漏量	最大 C_v 值的0.5%以下				
最高、最低 C_v 值	1/2B	3/4B	1B	1½B	2B
	1～5	1.5～9	3～17	7～35	10～50

表 4.4-26 精细陶瓷蝶阀的规格

项目		性能
耐压力试验/MPa		3.0
最高使用压力/MPa		2.0
最高使用温度/℃		200
从阀座的泄漏量（压力0.5 MPa）/$mL\cdot in^{-1}$	水	0～1
	空气	10～30

表 4.4-27 精细陶瓷针阀的规格

项目	性能
耐压力试验/MPa	60
最高使用压力/MPa	40
最高使用温度/℃	180

4）精细陶瓷阀门的工作状况见表4.4-28。

表 4.4-28 精细陶瓷阀门的工作状况

安装年月	安装装置名称	流体	压力/MPa	温度/℃	型号（B）	备注
1976.11	排烟脱硫装置	硫酸5%，石膏25%	0.3	60	1	流量调节阀
1977.9		空气+SO_2+C	0.3	60	3	流量调节阀
1977.11		一氯乙酸	0.7	180	1～3	开关阀
1977.12		5%HCl	0.1	20	1	流量调节阀
1978.6	排烟脱硫装置	20%石灰乳	0.6	60	2～4	流量调节阀
1979.10		氢氧化铝	0.3	20	2	流量调节阀
1980.11	煤炭混合燃烧火力发电	COM	3.6	110	4	流量调节阀
1982.10		一氯乙酸	0.5	180	1/2～1	属于旋阀塞一类（耐磨性要求较高的结构）流量调节阀（旋塞阀）

4.4.4 纳米陶瓷材料

由于小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等，使纳米陶瓷材料在磁光、电、敏感等方面呈现一系列常规材料不具备的特性。因此，纳米微粒在磁性材料、电子材料、光学材料、抗菌材料、环保材料高致密材料的烧结，催化，传感等方面具有广阔的应用前景。

5 化工陶瓷产品标准

5.1 化工陶管及配件

参见《化工陶管及配件》JC 705—1998。

5.1.1 外观质量

陶管外观缺陷应符合表4.4-29的规定。

表 4.4-29 陶管允许外观缺陷 mm

缺陷名称	允许范围	
	一级品	二级品
管身裂纹	内壁：不允许 外壁：宽≤1，每处长≤20，累计长≤40 内壁：宽0.5，长≤25，允许3条	内壁：不允许 外壁：宽≤1，每处长≤35，累计长≤80 内壁：宽0.5，长≤25，允许3条
承口裂纹	外壁：横纹宽≤1，累计长≤60；竖纹宽≤1， 长≤25不连及管身，允许1条	外壁：横纹宽≤1，累计长≤+周长；竖纹宽≤1， 长≤30不连及管身，允许1条
承口底部	横纹宽≤1，长≤1/5周长	横纹宽≤1，长≤1/4周长

续表 4.4-29

缺陷名称	允许范围	
	一级品	二级品
裂纹	竖纹宽≤0.5，不连及管身，累计长≤20	竖纹宽≤0.5，不连及管身，累计长≤20
插口外壁裂纹	宽≤1，累计长≤25	宽≤1，累计长≤50
粘疤	内壁：不允许 外壁：深（或高）≤3，面积25×25，允许1处	内壁：不允许 外壁：深（或高）≤3，面积25×25，允许1处
缺陷	内壁：不允许 外壁：总面积≤40×40	内壁：不允许 外壁：总面积≤50×50
熔疤	内壁：不允许 外壁：面积≤10×10，深≤壁厚的1/5，允许1处	内壁：面积≤5×5，深≤壁厚的1/5，允许1处 外壁：面积≤10×10，深≤壁厚的1/5，允许1处
鼓泡	直径≤12	直径≤15
砂眼	直径≤4，深≤2，允许5处	直径≤5，深≤3，允许5处
磕碰	长≤30，深≤壁厚的1/3，允许1处	长≤30，深≤壁厚的1/3，允许1处

除陶管及配件的承插口连接部位及承口底部、插口端面不施釉外，其余部分均应施釉。施用盐釉的制品不受此限。

用质量不大于100 g的金属锤轻轻敲击陶管及配件中部应发出清音。

5.1.2　尺寸公差

陶管的尺寸公差应符合表4.4-30的规定。

表 4.4-30　陶管的尺寸公差要求　mm

公称直径	允许公称					
	内径	壁厚	长度	弯度	端面斜度	承口椭圆度
50	±2	±2	公称长度的±2%	公称长度的1%	3	5
75	±2	±2			3	6
100	±4	±2			4	7
150	±6	±2			4	8
200	±8	±2			5	9
250	±10	±3			5	10
300	±10	±3			7	12
400	±10	±3			7	14
500	±12	±4			10	16
600	±14	±4			10	18

各种配件的允许尺寸公差与相应公称直径的陶管相同，弯管、三通管、四通管的角度偏差应不大于±5°。

5.1.3　物理化学性能

陶管的抗外压强度应符合表4.4-31的规定。

表 4.4-31　陶管抗外压强度要求

公称直径/mm	抗外压强度	
	kgf/m	kN/m
50	1 800	17.7
75	1 800	17.7
100	2 000	19.6
150	2 000	19.6
200	2 200	21.6
250	2 400	23.5
300	2 700	26.5
400	3 000	29.4
500，600	按协议要求	

陶管与配件的吸水率应低于8%。

陶管与配件的耐酸度不得小于98%。

陶管与配件承受0.275 MPa水压并保持5 min，不得有渗漏现象。

公称直径为100 mm，150 mm，长度至少为1 m的管子抗弯强度应不低于表4.4-32的规定。

表 4.4-32　陶管抗弯强度要求

公称直径/mm	抗弯强度	
	kgf/cm^2	MPa
100	80	7.85
150	100	9.81

5.2　耐酸耐温砖

参见《耐酸耐温砖》JC 424—1991。

5.2.1　外观质量

耐酸耐温砖的外观质量应符合表4.4-33的要求。

表 4.4-33　耐酸耐温砖的外观质量　mm

缺陷类别		要求		
		优等品	一级品	合格品
裂纹	工作面	长3～5，允许3条	长3～5，允许3条	长5～10，允许3条
	非工作面	长2～10，允许3条	长5～10，允许3条	长5～15，允许3条
	工作面	伸入工作面1～2，深不大于3	伸入工作面1～3，深不大于5	伸入工作面1～4，深不大于8
磕碰	工作面	总长不大于30	总长不大于30	总长不大于40
穿透性纹裂	工作面	最大尺寸1～2，允许2个	最大尺寸1～3，允许3个	最大尺寸2～3，允许3个
	非工作面	最大尺寸1～3，每面允许3个	最大尺寸2～3，每面允许3个	最大尺寸2～4，每面允许4个
缺釉		不允许	总面积不大于1 cm^2	总面积不大于2 cm^2
釉裂		不允许	不允许	不明显
橘釉、干釉		不允许	不明显	不严重

注：1. 标形砖应有一个大面（230 mm×113 mm）达到表对于工作面的要求。如订货时需方指定工作面，则该面应符合表的要求。

2. 缺陷不允许集中，10 cm^2 正方形不得多于5处。

用金属锤轻轻敲击砖体应发出清音。

板形砖的背面应带有深1～2 mm的背纹。

5.2.2　尺寸偏差与变形

耐酸耐温砖的尺寸偏差与变形应符合表4.4-34的要求。

表4.4-34　耐酸耐温砖的尺寸偏差与变形　mm

项目		要求		
		优等品	一级品	合格品
尺寸偏差	尺寸小于3	±1	±1	±2
	尺寸小于30～150	±1.5	±2	±3
	尺寸小于150	±2	±3	±4
变形	大小头	1.5	2	2.5

5.2.3　物理化学性能

耐酸耐温砖的物理化学性能应达到表4.4-35的要求。

表4.4-35　耐酸耐温砖的物理化学性能

项目	要求	
	NSW1类	NSW2类
吸水率/%	≤5.0	>5.0%，≤8.0
耐酸度/%	≥99.7	99.7
压缩强度/MPa	≥80	60
耐急冷急热性	试验温差200℃	试验温差250℃
	试验1次后，试样不得有新生裂纹和破损剥落	

5.3　耐酸砖

参见GB/T 8488《耐酸砖》。

5.3.1　外观质量

耐酸砖的外观质量应符合表4.4-36的要求。

表4.4-36　耐酸砖的外观质量　mm

缺陷类别	质量要求	
	一等品	合格品
裂纹	工作面：不允许 非工作面：宽不大于0.25，长5～15，允许2条	工作面：宽不大于0.25，长5～15，允许1条 非工作面：宽不大于0.5，长5～20，允许2条
磕碰	工作面：伸入工作面1～2，砖厚小于20时，深不大于3，砖厚20～30时，深不大于5，砖厚大于30时，深不大于10的磕碰允许2处，总长不大于35 非工作面：深2～4，长不大于35，允许3处	工作面：伸入工作面1～4，砖厚小于20时，深不大于5，砖厚20～30时，深不大于8，砖厚大于30时，深不大于10的磕碰允许2处，总长不大于40 非工作面：深2～5，长不大于40，允许4处

续表4.4-36

缺陷类别	质量要求	
	一等品	合格品
斑点	工作面：最大尺寸1～2，允许3个 非工作面：最大尺寸1～3，每面允许3个	工作面：最大尺寸2～4，允许3个 非工作面：最大尺寸3～6，每面允许4个
开裂	不允许	不允许
缺釉	总面积不大于1 cm²；每处不大于0.3 cm²	总面积不大于2 cm²；每处不大于0.5 cm²
釉裂	不允许	不允许
橘釉	不允许	不超过釉面面积的1/4
干釉	不允许	不严重

5.3.2　尺寸偏差及变形

耐酸砖的尺寸偏差及变形应符合表4.4-37的要求。

表4.4-37　耐酸砖的尺寸偏差及变形　mm

项目		允许数值	
		一等品	合格品
尺寸偏差	尺寸≤30时	±2	±2
	30<尺寸≤150时	±2	±3
	尺寸>150时	±2	±4
翘曲		2	2.5
大小头		2	3

5.3.3　物理化学性能

耐酸砖的物理化学性能应符合表4.4-38的要求。

表4.4-38　耐酸砖的物理化学性能

项目	要求		
	1类	2类	3类
吸水率/%	≤0.5	≤2.0	≤4.0
抗弯强度/MPa	≥39.2	≥29.4	≥19.6
耐酸度/%	≥99.80	≥99.80	≥99.70
耐急冷急热性	100℃	130℃	150℃
	试验一次后，试样不得有裂纹、剥落等破损现象		

编写：刘桐荣（佛山市兴龙陶瓷有限公司）

参考文献

1 盛厚兴，同继锋．现代建筑卫生陶瓷工程师手册．北京：中国建材工业出版社，1998
2 陈帆．现代陶瓷工业装备，北京：中国建筑工业出版社，1999
3 蔡飞虎，冯国娟．瓷质砖生产技术．佛山陶瓷，1998
4 蔡飞虎，冯国娟．实用墙地砖生产技术．佛山陶瓷，2003增刊
5 冀川．新型陶瓷材料：多孔陶瓷．陶城报，2002-12-20
6 佛山科协．陶瓷及相关产品标准手册．佛山陶瓷，2000增刊
7 俞康泰．现代卫生陶瓷生产技术．佛山陶瓷，2000增刊
8 同继锋，陈爱芬，杨文颐．建筑卫生陶瓷．北京：化学工业出版社，2001
9 马眷荣．建筑材料辞典，北京：化学工业出版社，2003
10 中国建筑装饰协会建筑五金委员会．中国建筑五金大全，1998
11 沈光汉．电瓷专用设备发展历程的回顾与几点看法．电瓷避雷器，1990，(3)
12 徐如恬．我国电瓷材料的组成、性能及显微结构．电瓷避雷器，1992，(1)
13 陆小玄．煅烧铝矾土的颗粒度对电瓷坯料配方性能的影响．电瓷避雷器，1991，(6)：1～10
14 谢清云．电瓷材料显微结构与力学性能的研究．电瓷避雷器，2000，(3)：12～19
15 Liebermann J.Alumina Porcelain for High-Voltage Insulators.Am Cerm Soc Bull，1980，7：43～48
16 徐如恬．直流电瓷材料及研制品的性能．电瓷避雷器，1991，(1)：1～6
17 王振林．悬式绝缘子锑锡半导体釉的研究．电瓷避雷器，1992，(11)
18 刘跃凌．高压绝缘子和避雷器，北京：机械工业出版社，1994

第5篇

玻璃

主 编 马眷荣

主 审 欧阳世翕

编 写 马眷荣 高祀建 朱永昌 黄幼榕
祖成奎 陈 江 鲍红权 孙明武
付 静 王友军 王敬敏

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 概 述

1 玻璃的结构及其表征方法

玻璃的物理化学性质不仅决定于其化学组成，而且与玻璃结构有密切的联系。只有认识玻璃的结构，掌握玻璃成分、结构、性能三者之间的内在联系，才有可能通过改变化学成分、热历史，或利用某些物理、化学处理方法，制得符合预定物理化学性能要求的玻璃材料或制品。

1.1 玻璃态的特性

玻璃是一种具有无规则结构的非晶态固体，其原子不像晶体那样在空间作长程有序的排列，而近似于液体那样具有短程有序。玻璃像固体保持一定的外形，而不像液体那样能在本身的重力作用下流动。

玻璃态物质具有以下五个特性。

1）各向同性　玻璃态物质的质点排列总的说是无规则的，是统计均匀的，因此，它的物理化学性质在任何方向都是相同的。

2）无固定熔点　玻璃态物质由固体转变为液体是在一定温度区域（软化温度范围）内进行的，它与结晶态物质不同，没有确定的熔点。

3）亚稳性　玻璃态物质一般是由熔融体过冷却而得到的。在冷却过程中黏度急剧增大，质点来不及作有规则排列而形成晶体，没有释出结晶潜热（凝固热），因此，玻璃态物质比相应的结晶态物质含有较大的能量。它不是处于能量最低的稳定状态，而属于亚稳状态。

4）变化的可逆性　玻璃态物质从熔融状态冷却（或相反加热）过程中，其物理化学性质产生逐渐和连续的变化，而且是可逆的。图 5.1-1 是物质从熔融状态冷却，在冷却过程中内能与体积的变化情况。

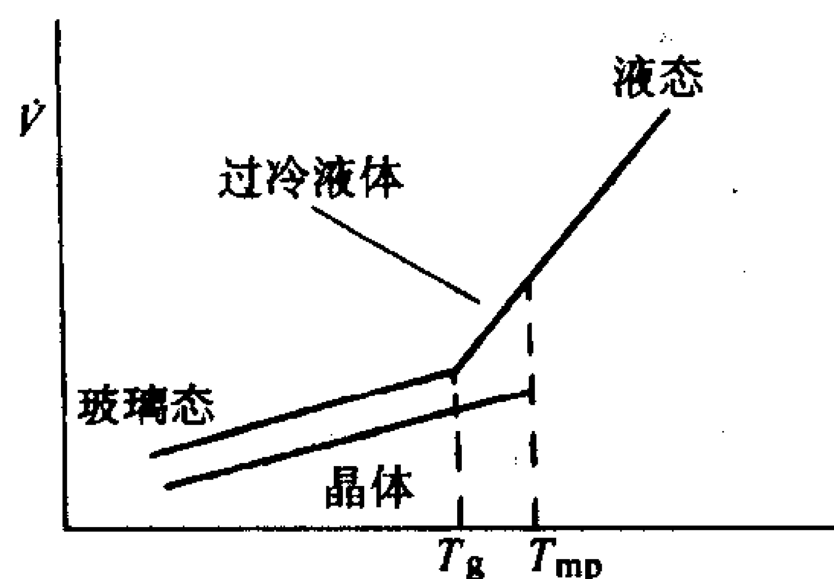


图 5.1-1　物质内能与体积随温度的变化情况

5）可变性　玻璃的性质（在一定范围内）随成分发生连续和逐渐的变化。

1.2 玻璃的结构

人们对玻璃结构的认识，是一个实践、认识、再实践、再认识，并不断深化的过程。多年以来，人们曾提出过各种有关玻璃结构的假说，但由于涉及的问题比较复杂，到目前为止还没有完全一致的结论。近代玻璃结构的学说有晶子学说、无规则网络学说、凝胶学说、五角形对称学说、高分子学说等。目前较为流行的是晶子学说和无规则网络学说，现分述如下。

1）晶子学说　晶子学说于 1921 年由列别捷夫提出。当时，他在研究光学玻璃退火中发现，在玻璃折射率随温度变化的曲线上，于 520℃附近出现突然的变化。他把这一现象解释为玻璃中的石英“微晶”发生晶型变所致。因为 β-石英与 α-石英之间的转变温度为 573℃，他认为玻璃是由无数“晶子”所组成。晶子是具有晶格变形的有序排列区域，分散在无定形介质中，从“晶子”部分到无定形部分是逐步过渡的，两者之间并无明显界线。晶子学说为 X 射线结构分析数据所证实，玻璃的 X 射线衍射图，一般发生宽的（或弥散的）衍射峰，与相应晶体的强烈尖锐的衍射峰有明显的不同，但二者峰值所处的位置基本是相同的（参见图 5.1-2）。另外，实验证明，把晶体磨成细粉，颗粒度小于 0.1 μm 时，其 X 射线图也发生 1 种宽广的衍射峰，与玻璃类似，而且颗粒度愈小，衍射图的峰值宽度愈大。这些都是玻璃中存在“晶子”的佐证。

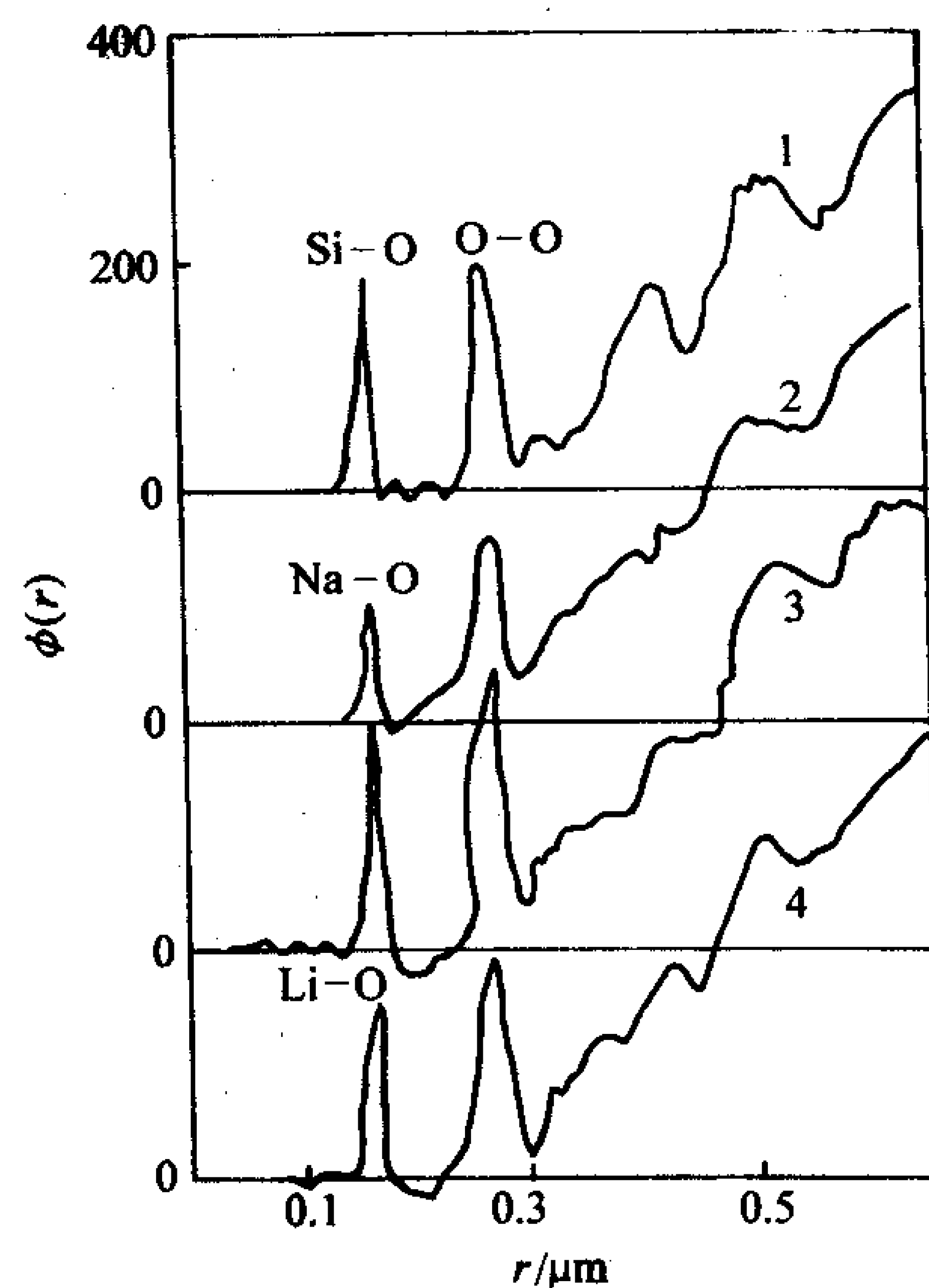


图 5.1-2　熔融石英和 $R_2O·2SiO_2$ 玻璃 X 射线衍射的原子径向分布函数曲线

2）无规则网络学说　1932 年查哈里阿森（W. HZachariasen）提出了无规则网络学说。他是借助于哥尔德希密特（Goldschmidt）的离子结晶化学原理，并参照玻璃的某些性能（如硬度、热传导、电绝缘性等）与相应晶体的相似性而提出来的。认为像石英晶体一样，熔融石英玻璃的基本结构单元也是硅氧四面体，玻璃被看作是由硅氧四面体为结构单元的三度空间网络所组成，但其排列是无序的，缺乏对称性和周期性的重复，故不同于晶态石英结构。当熔融石英玻璃中加入碱金属或碱土金属氧化物时，硅氧网络断裂，碱金属或碱土金属离子均匀而无序地分布于某些硅氧四面体之间的空隙中，以维持网络中局部的电中性。对硼酸盐与磷酸盐玻璃也作了类似的描述。把简单的 B_2O_3 和 P_2O_5 玻璃看成是分别由硼氧三角体［BO_3］和磷氧四面体［PO_4］连接的无序的两度空间的网络。图 5.1-3 是无规则网络学说的玻璃结构模型。

后来瓦伦（Warren）通过一系列的 X 射线结构分析数据证实了无规则网络学说的基本观点。

无规则网络学说宏观上强调了玻璃中多面体相互排列的连续性、均匀性和无序性。这可以说明玻璃的各向同性，以及玻璃性质随成分变化的连续性等基本特性。因此，这个学说获得了较为广泛的应用，流传较广。

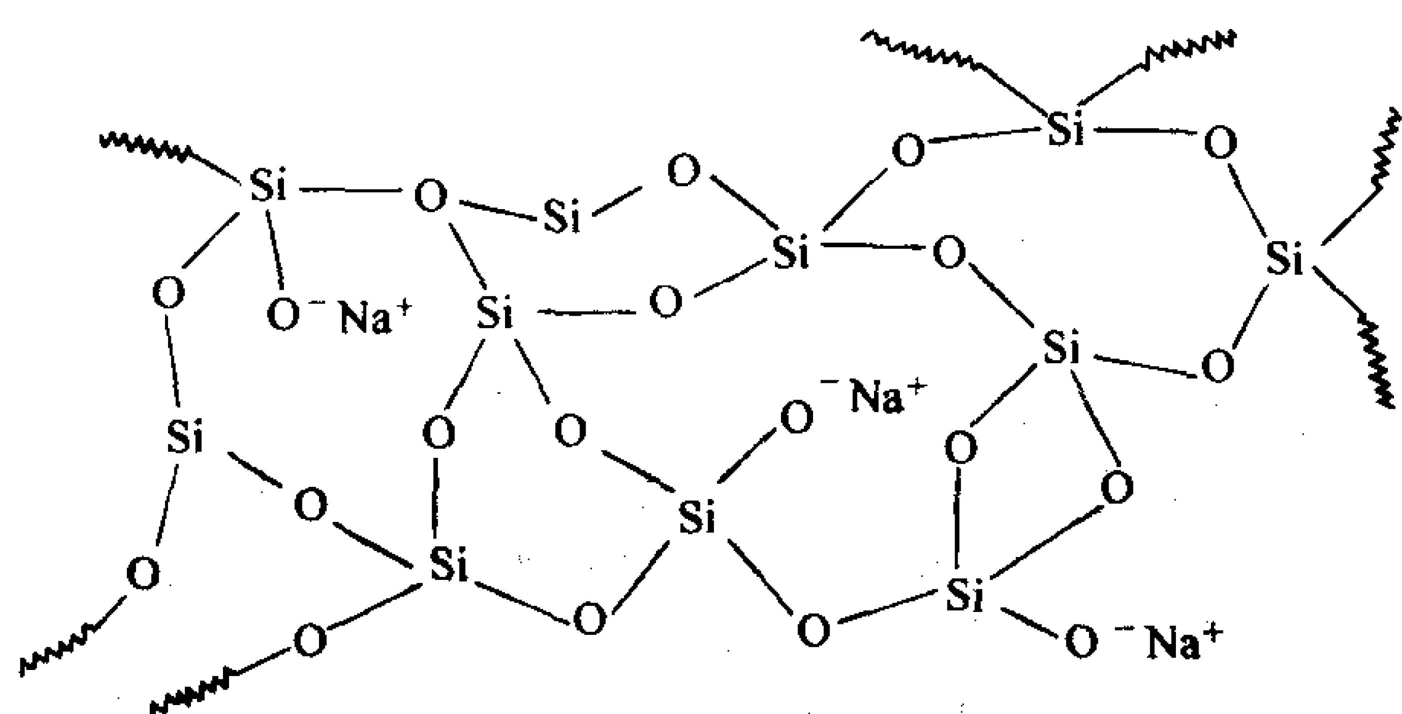


图 5.1-3 无规则网络学说的钠硅酸盐玻璃结构模型

从目前有关玻璃性质及其玻璃结构的研究资料来看，可以认为短程有序和长程无序是玻璃态物质结构的特点。在宏观上玻璃主要表现在无序、均匀和连续性方面，而在微观上它又是有序、微不均匀和不连续的。晶子学说强调玻璃的有序性，不均匀性和不连续性方面，它反映了玻璃结构另一重要特性。尤其是发现微不均匀性是玻璃的普遍现象之后，晶子学说得到更为有力的支持。

近代由于使用了电子显微镜等一些新的结构分析仪器，发现了液相分离（分相）是玻璃形成系统中的普遍存在现象之后，玻璃结构理论进入了一个崭新的阶段，有人誉之为是玻璃结构概念的一次革命，分相是指玻璃在冷却或热处理过程中，内部形成两个互不相溶的液相（玻璃相）。玻璃中分相大都发生在相平衡图中液相线以下，在热力学上也处于亚稳态，可称为亚稳相。

1.3 玻璃结构的表征方法

要建立符合玻璃真实结构的模型必须知道玻璃中原子间的距离、排列状态（键角、配位数），原子外层电子在构成玻璃时的变化（极化程度），各种原子团在结构中的分布，参与玻璃结构元素的价态，各组分在玻璃中的分布状况，玻璃表面的结构，在热、光、电、磁、辐射、机械作用、化学反应等外界条件下的结构变化等。这些必须借助近代研究方法得到。表 5.1-1 列出了近代结构分析方法及其应用范围。

表 5.1-1 玻璃结构的研究方法及其应用范围

方法	已研究的玻璃系统和对象	应 用
穆斯堡尔效应谱	硼酸盐，硅酸盐，磷酸盐凝聚溶液，元素玻璃	配位数、位置对称性，价态，微细相互作用扩散动力学，玻璃转化温度
X 射线发射谱和扩展的 X 射线吸收精细结构分析谱（EXAFS）	硅酸盐，硼酸盐，磷酸盐，硒，锗，GeO_2 等玻璃	配位数，键，有效电荷，局部有序化程度，径向分布函数
紫外光谱	硅酸盐，硼酸盐，磷酸盐，GeO_2，元素玻璃薄膜	氧桥，非氧桥，杂质离子的氧化态，带阈值，玻璃的碱性，玻璃转化温度
可见光谱	硼酸盐，硅酸盐，磷酸盐，玻璃态盐类和凝聚为溶液（辐射产生的缺陷和色心）	配位数，掺杂离子或缺陷的位置对称，价态平衡，氧化物离子活性，玻璃的碱性
红外，远红外，拉曼光谱	硼酸盐，硅酸盐，锗酸盐，磷酸盐，砷化物，元素玻璃盐类，薄膜	振动动力学，键，配位数，红外透过性能，化学成分，热历史
顺磁共振谱	顺磁杂质和辐射产生的缺陷（硼酸盐，硅酸盐、磷酸盐和元素玻璃）	局部结构和顺磁离子的配位数，玻璃化和反玻璃化产生的缺陷
核磁共振谱	主要是硼酸盐，硅酸盐，磷酸盐，元素玻璃，BeF_2	四极耦合常数，硼配位数，修饰阳离子对阴离子网络的键，阳离子扩散运动
松弛谱	玻璃的黏性液相	平衡时的结构状态，电阻和介电损失，剪切刚性，格子单元的相对可动性，热历史
电子显微镜，扫描电子显微镜	硅酸盐，硼酸盐，硼硅酸盐，磷酸盐，元素玻璃，薄膜等	显微结构及表面显微结构，晶粒大小形状等

下面就简要介绍几种常用的分析手段。

1.3.1 X 射线，电子射线、中子射线的衍射

1）X 射线衍射　非晶质固体与液体和气体一样，在 X 射线衍射中表示为宽阔的弥散图。如果把这个弥散图进行傅里叶变换，就能得到有关结构的知识，这是 Zernike 等人发现的。当初，Rendall 等人根据多晶体的衍射峰值在晶体粒子做得细小时，会变得弥散的情况，认为玻璃是由非常微细的晶体组成的。但是 Warren 根据所求得的粒径和单位晶格是同一数量级，而且没有观察到小角散射现象这一事实，否定了这个见解，并根据 Zachariasen 的无序网络学说解释了玻璃的 X 射线衍射数据。另一方面，Poraikosihts 等人从用 X 射线衍射数据的差分法和叠加法很能说明问题的实际出发，主张微晶学说。认为在玻璃中存在着非常有序的微晶区域，还存在着不均匀相。这种玻璃的 X 射线结构的解析，就与如何掌握玻璃的结构便有了更深的联系。

利用 X 射线解析玻璃的结构，尽管具有很长的历史，但是对比晶体，其进展缓慢，这是不可否认的事实。因为：①测定时要求的条件严格；②数据的处理麻烦；③所得到的径向分布曲线的解析困难，而且含糊。近年来随着 X 射线装置的进步，已经大体上达到能适应严格测试条件的需要，电子计算机的发展大大减轻了数据处理的繁琐。

2）中子射线衍射　由中子射线与试样中的原子核之间

的相互作用而引起的中子散射的最大特点是其散射能力随着原子序数而作不规则的变化，对于用X射线不能区别开来的元素给出明显不同的散射强度。因此同X射线衍射配合起来使用，能使峰值的鉴别、分离变得容易，有助于对径向分布曲线的解析。虽然有这样的优点，但是利用中子衍射的研究仍然很少，这是因为从原子反应堆难以获得有充分强度的中子源。当在世界各地都建设了原子反应堆的时候，利用中子射线衍射的研究将会多起来。

3）电子射线衍射　电子射线与试样中的原子核以及电子间的相互作用而引起的散射，比X射线容易散射，所以，即使是微量物质也能获得充分的散射强度。此外，因为透过距离较短，适于薄膜的研究等方面。

1.3.2 拉曼光谱

当光通过玻璃物质时，除了光的透射和光的吸收外，还观测到光的散射。在散射光中除了包括原来的入射光的频率外（瑞利散射和廷德耳散射），还包括一些新的频率。这种产生新频率的散射称为拉曼散射，其光谱称为拉曼光谱。

由于拉曼散射非常弱，所以一直到1928年才被印度物理学家拉曼等所发现。他们在用汞灯的单色光来照射某些液体时，在液体的散射光中观测到了频率低于入射光频率的新谱线。在拉曼等人宣布了他们的发现的几个月后，前苏联物理学家兰茨见格等也独立地报道了晶体中的这种效应的存在。

拉曼效应起源于分子振动（和点阵振动）与转动，因此从拉曼光谱中可以得到玻璃物质分子振动能级（点阵振动能级）与转动能级结构的知识。

1.3.3 发光X射线的化学位移（X射线发光光谱）

发光X射线的化学位移（X射线发光光谱）能够为我们提供玻璃短程有序的知识，即关系玻璃原子的原子价、配位数、原子间距离、键角等第一配位圈的知识。

当X射线光子或电子被原子吸收时，从原子内部的电子层，例如K层冲击出电子，而产生空穴，原子成为受激状态。然后从外侧的轨道（L层）上的某一个电子落入到这个K层的空穴处，使原子转为稳定，这时，剩余的能量作为特征X射线（例如Kα射线）被放出来。这个X射线对应于外侧轨道和内侧K层的能量差。被放出的X射线能量因元素种类而异，所以测定其波长即可对此物质的元素进行分析。但是，实际上由于原子存在状态不同，轨道上的能量多少有些不同，虽然很微小，但总会有峰值的波长差异（对一般来说，是峰的形状不同）。根据这个差异得到了关于物质中原子存在状态的信息。这就是依靠化学位移对玻璃结构进行研究的原理。

1.3.4 可见紫外光谱

含有过渡金属等的玻璃会有选择地吸收紫外、可见、近红外部分波长光，这是由于金属离子电子能量的跃迁所引起的。被吸收的波长和吸收系数取决于金属离子的种类、电荷数、阴离子的种类和配位数，共价键性等。因此，反过来就可以从测定吸收光谱得到关于这些玻璃中的结构和结合状态的情况。

1.3.5 电子自旋共振

在玻璃中，具有成为电子自旋共振测定对象的未配对电子，主要是由过渡金属和放射线照射而生成的顺磁性中心。这些未配对的电子具有磁矩，放在磁场中即呈现能级。能级能够灵敏地反映出电子轨道运动和附近的原子核磁矩的相互作用，从而提供有关化学键的各种信息。

1.3.6 X射线小角散射

X射线小角散射是用于在物质中的等于X射线波长的10～1 000倍的电子密度不均匀性的测定。因此，对于玻璃精细结构的观察，它与电子显微镜、光散射、X射线衍射径向分布函数等配合使用。把X射线小角散射最先用于玻璃结构研究的是Warrent，他在干燥硅胶中发现了显著的小角散射现象，然而，在玻璃中我们却完全看不到这种现象。最近对玻璃分相现象的研究多应用这一方法，但对于非分相的单相玻璃还没有得出十分满意的结果。

1.3.7 核磁共振

从核磁共振的实验可以得到关于特定原子核具有的磁偶极子或电四极子与周围的电子或核之间的相互作用的精细信息。

2 玻璃的制造工艺

目前形成玻璃的途径甚多。总的来说可以分为熔体冷却和非熔融法两大类。

熔体冷却是形成玻璃的一种传统方法，这种方法是将结晶质氧化物或无机盐原料在高温下熔融得到均匀液体，然后通过成形、冷却、固化等一系列过程制成玻璃。目前绝大多数玻璃都是由这种方法制得。近年来冷却工艺已得到很快发展，冷却速度可达10^6～10^7℃/s以上，使过去认为不能形成玻璃的物质也能形成玻璃，如金属玻璃和水及水溶液玻璃的出现。对于加热时易挥发、蒸发或分解的物质，现已有加压熔制淬冷新工艺，获得许多新型玻璃。

非熔融法形成玻璃是近些年才发展起来的新型工艺。详见表5.1-2。

表5.1-2　非熔融法形成玻璃一览

原始物质	形成原因	形成方法
结晶质固体	剪切应力	高压。相对密度2.65的晶体石英在35 MPa冲击波高压下可形成相对密度2.22的石英玻璃。晶态白磷250℃在高于－700 MPa高压下可变成玻璃态的磷
		磨碎。磨细晶体，粒子表面层逐渐非晶质化
	放射线照射	晶态石英用高速中子或α粒子照射下能转变为玻璃态石英
液体	凝胶（成分可变）胶化产生的凝结能（组成可变）	水解合成或称“醇化金属”法。将含有组成玻璃必要的原子，如Si、Na、K、Ca、Zn、Pb和P等的液体有机物（特别是金属醇化物）用乙醇或酮作为溶媒制成溶液状混合物，待反应完毕后，加水分解成透明凝胶，加热（大大低于玻璃的熔化温度）形成单元或多元系统玻璃
气体	升华引起的凝结能	真空蒸发。在低温基板上蒸发非晶质薄膜，如Bi、Ge、Si、B、MgO、Al_2O_3、ZrO_2等化合物
		阴极飞溅。在低压氧化气氛中，把金属或合金做成阴极飞溅在基板上形成SiO_2-PbO-TeO_3系统、PbO-SiO_2系统等薄膜

续表 5.1-2

原始物质	形成原因	形 成 方 法
气体	气相反应	气相沉积。$SiCl_4$、$SiHCl_3$ 及 SiH_4 等硅的卤化物在氢气焰中热分解，气相生成物 SiO_2 沉积在石英玻璃基板上，进一步熔化成高纯石英玻璃
		辉光放电，在含氧气氛中，金属有机化合物气相分解在基板上，形成非晶质氧化物薄膜，不需高温，有微波原子氧发生器时，反应可在室温进行，如 $Si(OC_2H_5)_2 \to SiO_2$
	电沉积	利用电介质溶液的电解反应，在阴极上析出非晶质氧化物，如 Ta_2O_5、Al_2O_3、ZrO_2、Nb_2O_5 等

表 5.1-2 中所列的这些新型的玻璃合成方法，可以使我们得到一系列性能特殊、纯度很高和符合特殊工艺要求的新型玻璃材料，极大地扩展了玻璃形成范围。例如，最近，凝胶烧结玻璃研究进展很快，已进入实用阶段，如作光通讯纤维的原料等。

下面就着重介绍几种目前具有重大开发意义的玻璃新工艺。

2.1　浮法玻璃成形工艺

浮法玻璃成形工艺，是当今国际国内公认的最先进的平板玻璃成形工艺。我国从 20 世纪 60 年代便开始自行研究和试验用浮法（floating）生产平板玻璃的工艺，70 年代建立了试验性的生产线，80 年代初扩建的生产线已经通过国家鉴定，目前国内已推广浮法生产线近百条。

所谓浮法，其基本原理是将熔化好的玻璃液连续流到并漂浮在金属锡液面上，借助于这两种液体的表面张力和重力的共同作用，玻璃液在锡液面上铺开，推平，形成上下表面平整和相互平行的玻璃带，经冷却硬化后脱离锡液，再经退火、切裁，得到的平板玻璃就称浮法玻璃。这种玻璃的平整度至少和磨光玻璃相同。

浮法研究成功后，在推广过程中所以能势如破竹，在十多年的时间内就淘汰了磨光法和几种窗玻璃的旧成型方法，是由于它具有旧方法所没有的以下主要优点。

1）浮法玻璃的厚度均匀，误差不超过 0.1 mm，甚至 0.05 mm，上下两面平行，无光学失真，平整度至少与磨光玻璃相同，这是旧的方法难以达到的。浮法玻璃表面机械伤痕少，强度大于磨光玻璃。

2）流进来多少玻璃液，都可以在相应的锡槽内成型，拉引速度可以达到 700 m/h 甚至超过 1 000 m/h，易于实现生产大型化。

3）浮法是水平式生产，玻璃易退火，易于实现全线机械化和自动化。

4）易于根据市场需要迅速改变玻璃带宽度和成品的大小规格，还能保持很高的切裁成品率。

5）易操作，依赖熟练性技艺少，操作人员易培训，生产易实现科学管理。

6）连续作业周期可以长达 1.5 ~ 2 年，所以生产更稳定。

当然，浮法本身也存在一些缺点，如生产线基建投资较大，一条生产线同一时间里只能生产一种厚度的玻璃等。

2.2　溶胶-凝胶低温合成法

溶胶-凝胶法（sol – gel process）就是近年来发展较为迅速的一种非熔融法制备玻璃的工艺。所谓溶胶（sol），是线度为 1 ~ 100 nm 的固体颗粒在适当液体介质中形成的分散体系。这些固体颗粒一般由 10^3 ~ 10^9 个原子组成，称为胶体。当溶胶中的液相受到温度变化、搅拌作用、化学反应或电化学平衡作用的影响而部分失去，导致体系黏度增大到一定程度时，便形成具有一定强度的固体胶块，这就是凝胶（gel）。人们熟知的硅酸凝胶（俗称硅胶）是研究得最广泛的无机凝胶，碱硼硅酸盐玻璃受侵蚀后表面形成的多孔质二氧化硅玻璃也可认为是一种凝胶。由金属醇盐在适当有机溶剂中进行水解-缩聚作用亦能得到凝胶。但与二氧化硅无机凝胶不同的是，这种凝胶内包含有一定量的有机物（残余溶剂和水解、缩聚产物）。不妨称这种凝胶为“有机-无机凝胶”，以便与无机凝胶相区别。

用溶胶-凝胶法制取玻璃态（包括玻璃和非晶态固体材料）物质，即是将通过上述不同方法制得的凝胶经过成形、老化、干燥和热处理等工艺过程制得不同形态的产物，例如块体、纤维、薄膜、细粉、薄片和中空微球等。

与熔化法相比，溶胶-凝胶法具有以下优点。

1）由于此法是利用溶液中的化学反应，原料可在分子水平上均匀地混合，因此所得产物均匀性高，对多组分玻璃而言这个优点更显突出。

2）醇盐原料大部分是液体，能溶于醇类中，易于提纯。故合成产物的纯度亦较高。

3）凝胶制备过程和热处理过程所需温度低。凝胶制备一般在近于室温下进行。热处理一般在 T_g 温度附近即可，大大低于相应玻璃的熔化温度。

4）用此法可制得用通常方法得不到的新型非晶态材料或者具有特殊成分、结构、性质的材料。这些材料的化学组成超出普通玻璃形成范围，具有某些优于熔化法玻璃的性质和不同的结构或显微结构。在这一点上，溶胶 – 凝胶法的潜力很大。

溶胶 L-胶法的主要缺点是原料价格高，不适合用于大规模生产玻璃。但在制造大面积薄膜时，成本已降低到可与其他方法竞争的水平。

溶胶-胶法的另一些缺点是制备过程中收缩大，不易制成大块玻璃产品，材料中残余气孔、残余羟基（OH）和残余碳含量一般都比熔化法玻璃高。对于这些问题，有的已经有了解决方法，有的正在加紧研究。

2.3　高频熔炼法

高频熔炼即将材料在高频交变磁场中进行热处理和熔化的一种方法，如介质材料在高频电场中的加热、干燥和固化等。玻璃的高频加热和熔炼常与降低玻璃中的杂质、得到高纯玻璃和减少损耗有关，如用于制造光损耗很低的光学纤维或其他要求特定波长、具有低损耗的特殊光学材料。由于玻璃在高频场下产生各种损耗，热量从玻璃内部产生，熔化玻璃的坩埚处于较低的温度，减少了玻璃对坩埚材料的侵蚀，降低了坩埚对玻璃的污染。而熔体表面的温度往往低于内部，又有利于降低挥发，获得均匀的玻璃。

玻璃的高频熔炼可以分为电场加热和磁场加热，电场加热时，材料的高频加热可以采用电场加热或磁场加热。电场

加热时，被加热材料置于电极之间，加以交变高频电压的电极在材料中建立高频电场。在这种有介质的电容器系统中，因各种介质损耗和电导损耗，材料吸收高频电场的能量而发热。感应加热时，盛放玻璃的坩埚置于感应加热线圈之中，高频磁场作用下在材料中产生感应电流，对某些材料还出现磁滞损耗，所有这些损耗都使玻璃发热。作为高频磁场中介质的坩埚材料，也将产生感应电流而发热，选用电阻率大的材料可避免感应电流的出现。

加热方式的选择是高频加热中必须首先解决的问题，它应符合被加热材料的性质，首先是电性质。

2.4 化学气相沉积法

化学气相沉积法是利用气相反应制备无机材料的新技术，其原理是用挥发性的有机化合物作原料在适当的条件下与气体反应，在一定衬底上沉积，形成所需要的玻璃薄膜。利用该方法容易获得超纯材料，可以用来制备光学纤维、光纤预制棒等产品。

化学气相沉积法包括改良化学气相沉积法（MCVD）、气相轴向沉积法（VAD）、外部气相沉积法（OVD）和等离子化学气相沉积法（PCVD）等，改良化学气相沉积法由于操作方便，是目前应用最广泛的一种。其他方法也有各自的优点，实际生产中要根据不同产品的技术要求选择不同的方法。

3 玻璃的性质及其检测方法

玻璃的性质大致可分为物理性质和化学性质。玻璃的物理性质包括玻璃的力学性质、热学性质、光学性质和电学性质等，是决定玻璃质量的重要指标。玻璃的化学性质包括耐水性、耐酸性和耐碱性等。玻璃的物理化学性质与玻璃的使用性能密切相关，它决定了玻璃在建筑工程、保温隔热、日常生活、电子电工以及交通等领域方面的应用。

测定玻璃的物理化学性质是控制玻璃生产、提高制品质量、开发玻璃新品种的有力手段。玻璃物理化学性质可以用多种仪器、多种方法进行测定，限于篇幅，本节仅对玻璃的物理化学性质及其测试方法作一简要的叙述。

3.1 玻璃的物理性质

3.1.1 密度

玻璃的密度表示玻璃单位体积的质量与其分子体积成反比，所以它主要决定于构成玻璃的原子的质量，也与原子的堆积紧密程度、配位数有关，是表征玻璃结构的一个标志。

常温下测定玻璃密度的有代表性的方法有：①排液失重法（阿基米德方法）；②比重瓶法；③悬浮法（重液法）。

精密测定玻璃密度时必须注意到：①空气的浮力；②浸液吸收的气体；③浸液密度与温度的关系；④试样及测定系统受油脂的污染等。

用排液失重法测定时，将玻璃块用金属丝悬挂在天平的一臂，从玻璃块在空气中的质量和浸入水中以后的质量求出玻璃的体积并计算出密度。

用比重瓶法测定时，依次测定比重瓶的质量，放玻璃后比重瓶的质量，进一步充满水后的质量，及充满水的比重瓶的质量，从而算出玻璃的体积和质量。

悬浮法适用于两种试样的密度差的精密测定。配制常温下与玻璃密度基本相等的浸液，把玻璃置于其中。由于浸液的线胀系数远比玻璃大，因而低温时玻璃上浮、高温时下沉。缓慢地改变温度可得出玻璃悬浮在浸液中的温度。玻璃的密度差基本上与温度差成比例。

玻璃高温密度的测定方法有：

1）选择在测定温度下稳定的物质作为浸液，用排液失重法测定。有在熔融锡中测定和在 NaCl、NaCl 加 KCl 或 LiCl 的共熔物中测定的；

2）在玻璃熔体中浸人已知容积的铂浮标，测定所受的浮力；

3）在熔融体中插入细管，从下端吹出气泡。求细管在不同深度时吹出气泡所需的压力，对表面张力的影响进行校正后，可算出密度。

4）从管子流出的液滴，用 X 射线投影，由液滴的形状可算出表面张力和密度。

为了控制质量，生产现场多用悬浮法。作为这种方法另一种形式，用离心分离法求得密度分布，根据密度分布可衡量玻璃的均匀性。

3.1.2 力学性能

1）弹性　在近代技术中玻璃愈来愈广泛地被用作结构材料，因此对玻璃的弹性进行研究也日益增多。高空高速飞行需要具有一定刚度的高弹性模量材料，在设计天文光学仪器及其他大型光学仪器时须考虑到光学玻璃的弹性变形，高功率激光通过玻璃介质时所产生的结构压缩和疏松导致密度和折射率的变化等。所以弹性已成为玻璃的一项重要的物理性质。

玻璃的弹性主要是指弹性模量 E（即杨氏模量），剪切模量 G、泊松比 μ 和体积压缩模量 K。它们之间有如下关系：

$$E/G=2(1+\mu) \quad (5.1\text{-}1)$$

$$E/G=3(1-2\mu) \quad (5.1\text{-}2)$$

弹性模量是表征材料应力与应变关系的物理量，是表示材料对变形的抵抗力。在低温和常温下玻璃基本上是遵循虎克定律的理想弹性体。在 T_g 温度以下，玻璃的弹性模量可用下式表示：$E=\sigma/\varepsilon$，式中 σ 为应力，ε 为相对的纵向变形。

弹性模数的测定有静力学和动力学两种方法。静态法是直接根据试样弯曲及扭转力矩后的变形大小来进行计算。由于玻璃是脆性材料，强度较低，在弯曲和扭转过程中很容易被破坏，所以此法重复性较差，精度不高。动态法是根据弹性波在玻璃介质传输过程中，其振动频率与介质固有频率相同时发生共振而得到最大的振幅。介质固有频率、试样的大小、重量和弹性模量间有以下关系：

$$E=4l^2f_L d/981\times10^5 \quad (5.1\text{-}3)$$

式中，l 为试样长度；f_L 为垂直振动频率；d 为密度。

若以扭转振动的频率 f_r 代替 f_L，则上式可计算剪切模量 G。另外也可采用超声波在玻璃中的传播速度进行计算。所以动态法可分为声频振动法、复合振子法及超声波测速法等。动态法测试玻璃的弹性比较方便和准确，已得到广泛的应用。

2）硬度　硬度可以理解为固体材料抵抗另一种固体深入其内部而不产生残余形变的能力。因此玻璃的硬度也与形成单位新表面所做的功有关，并有以下关系式：

$$H=K\delta \quad (5.1\text{-}4)$$

式中，H 为玻璃的硬度；δ 为表面能；K 为比例系数。

硬度的表示法很多，有莫氏硬度、显微硬度、研磨硬度和刻划硬度等。一般玻璃用显微硬度表示。测定硬度的方法可以划分为刻划硬度法、研磨硬度法与压入硬度法三种。对于玻璃硬度的测定，最普遍采用的是显微硬度法。此法是利用金钢石正方锥体以一定负荷在玻璃表面打入印痕，然后测量印痕对角线的长度（属于压入硬度法），按下式进行计算：

$$H=1.854P/L^2 \quad (5.1\text{-}5)$$

式中，H 为显微硬度，kgf/mm²；P 为负荷，kgf；L 为印痕对角线长度，mm。

3）强度　玻璃是一种脆性材料，它的机械强度一般用

抗弯、抗拉、耐压和抗冲击强度指标表示。玻璃的形态不同测定强度的方法也不同。

最容易进行分析的是两种方法，即将试样的张力负荷或压力负荷不断增加直至试样断裂。将断裂时的负荷除以试样的横截面即分别得出抗张强度或抗压强度。张力试验时，试样两端不易夹紧，因此常用抗折强度测定来代替。测定时通常用截面为圆形的长条试样搁置在距离为 L 的两个刀刃上，在 L 的中点处加上负荷并不断增加。玻璃棒的半径为 r，断裂时的负荷为 P 时的抗折强度 σ_B 为

$$\sigma_B = LP/(\pi r^2) \qquad (5.1\text{-}6)$$

除上述方法外，还可将试样扭曲直至断裂。对玻璃纤维可以绕结成在两端拉伸到断裂。

测定平板玻璃强度的方法更多。对生产上一个比较重要的强度值是抗冲击强度，可以用落球或摆锤进行测定。对于玻璃瓶罐除上述外，抗内压强度也很重要。国际玻璃协会已将生产上及实验室用的各种测定方法汇编成册。

小范围内抗张强度可用球压试验测定，根据赫兹理论（Hertzsche Theorie），球与玻璃接触的圆周上张应力最大。如果这一圆周的半径为 r，可用下式计算强度 σ（μ 为泊松比）：

$$\sigma_r = (1-2\mu)\ P/2\pi r^2 \qquad (5.1\text{-}7)$$

阿尔根等对此方法作过详细讨论。

3.1.3　热学性能

1）热膨胀　热膨胀是玻璃物理性质研究方面极重要的基本性质。尤其在玻璃的成形、退火、热强化处理以及与金属、陶瓷的封接等伴随着加热与冷却的操作中，对工艺条件起关键的作用。因而，也是制造技术上具有重大意义的性质。

玻璃的热膨胀分为线膨胀及体膨胀，试样在比标准温度（0℃或室温）高的某一温度 t，所产生的试样长度伸长 ΔL 或体积增加 ΔV，与标准温度下的长度 L_0 或体积之 V_0 比值，以百分数表示为（$\Delta L/L_0$）×100%或（$\Delta V/V_0$）×100%，称标准温度与 t 之间的“线胀系数”或“体胀系数”。也有简称为“线膨胀”和“体膨胀”的。它们又总称为“热膨胀系数”或“热膨胀”。

玻璃的热膨胀通常用示差膨胀仪测定。除此之外，还有用高准确度及重复性良好的干涉膨胀仪法、简易试验的双丝法、容量计方法等。

2）黏度　黏度 η 以帕斯卡秒（Pa.　s）为单位的数值表示。按照 η 的定义，它是以相距一定距离的两个平行面以一定速度相对移动所需的力表示的。黏度为 1 Pa·s 就是两个平面的面积各为 1 m^2，距离 1 m，所需的力为 1 N。

玻璃的黏度在对应于固态到熔融状态的温度范围内变化很大，黏度范围约为 10～10^{16} Pa·s，因此对不同的黏度区域必须采用不同的测定方法。目前可用的测定方法很多，如转筒法、引球法、压入法等。

转筒法是测定低黏度区（到 10^6 Pa·s）黏度的广泛使用的一种方法。外筒以一定的角度转动时，从抵消内筒的转矩所必需加的电磁力可以算出黏度。引球法是用与在熔融玻璃中运动的球体相连接的天秤测定黏度的方法。压入法是在平板试样上，用加有一定负荷的针状、球状或棒状的压头压入，从压头压入的速度求黏度的方法。

此外，10^8～10^{15} Pa·s 高黏度范围的测定可使用拉丝法。

3）热传导　玻璃热传导具有以下特征：①玻璃的热传导系数一般小于晶体的热传导系数；②除了极低温度以外的温度区域，晶体的热传导系数随着温度的上升而减小，但玻璃却一般呈现出相反的温度关系；③除了玻璃转变温度和软化温度范围以外，玻璃的热传导系数受温度的影响小；④与晶体一样，在高温区，辐射传热起主导作用；⑤由玻璃相与其他固相或气相构成的复合体的热传导系数，可根据各相的热传导系数，用 Maxwell－Eucken 的实验公式做大致的推算。

热传导系数大致分为热流稳定状态下的测定（稳态法）及不稳定状态下的测定（非稳态法）两种方法，稳态法中又有绝对法及比较法。

4）比热容　在某温度下单位质量的物质升高 1℃所需要的热量称为比热容。比热容常用恒压比热容表示。比热容随温度而变，在实际测量中多半用的是在某一温度范围内的平均比热容 C_p。

测定比热常用的方法是混合法。将质量为 g 的试样加热到 T_a，很快放进一个液体量热计中，测定量热计的温度上升值 ΔT 及其终温 T_b，根据下式计算出平均比热 C_p：

$$C_p = \Delta TW/g\ (T_a - T_b) \qquad (5.1\text{-}8)$$

式中，W 为量热计的水当量值。精确测量时对 ΔT 还需进行雷诺尔特-蒲方德勒（Regnault-Pfaundler）校正。

测定玻璃比热容的量热计有水热式、冰式、蒸汽式、电气式、真空式等。还有金属量热计，它是将试样放入金属块中，而不是放在液体之中。

3.1.4　光学性能

通常指的玻璃是一种均匀透明的固体，它常用作透光材料，因此对它的光学性质的研究，不论在理论上还是在实践上，都是极为重要的。玻璃的光学性能主要包括玻璃的反射率、折射率、透过率、色散等。

1）折射率及色散　当光从一种介质进入到另一种介质时，在两种介质的界面处，一部分光进入到另一种介质中去，并且改变了原来的传播方向，这种现象叫做光的折射。

玻璃折射率的定义为 $n=\sin\alpha/\sin\beta$，式中 α 和 β 分别为空气中和玻璃中光束行进的方向与法线方向的夹角。折射率为物质光学性质中最基本的性质。对透明玻璃，特别是光学玻璃，折射率是使用上最重要的物理性质。折射率不仅随物质的组成及结构，而且随光波长而变。因此必须指出与折射率相应的波长，通常用 Na 的 D 线（λ = 589.3 nm）。

折射率的测定经常采用下列方法：浸液法、焦点移动法、全反射的临界角法和测角仪法。

浸液法：如大致知道折射率时，最好采用此法。测定时使用显微镜和折射率已知的各种浸液。将粉末试样放入已知折射率的浸液中，在显微镜下观察浸液与试样之间出现的贝克线的移动。比较试样折射率与浸液折射率的高低，依次改变浸液，直至贝克线消失，此时所用的浸液的折射率即为试样的折射率。

焦点移动法：在图 5.1-4 所示的光学系统中插入厚度 d、折射率 n' 的平行平面时从焦点的移动可以求得折射率。此法的精度取决于平行平面厚度 d 及焦点移动距离的测定精度。此法也可用于液体折射率的测定。

全反射临界角法：入射角 ϕ 以 90°入射时，折射角 x 为最大，这个角称临界角。试样的折射率为 n，标准棱镜的折射率 n'，则下式成立：

$$\frac{\sin 90°}{\sin\theta} = \frac{n'}{n} \qquad n = \sin x\ n'$$

从临界角及已知的棱镜折射率可求的试样的折射率。

测定这个临界角，可以采用光接近 90°入射时，测定存在的折射光和不存在折射光界限的方法，也可以测定因全反射所产生的明暗界限的方法。

测角仪法：这种方法有自准法及最小偏向角法两种。最小偏向角法利用棱镜折射率，由棱镜二面所产生的光的偏向角相加，着眼其色散作用，其像达到鲜明时的最小偏向角算出折射率。

自准法如图 5.1-5 所示，采用顶角为 30°左右的棱镜，棱镜的一面镀 Al 或 Ag 以提高反射率。折射率由顶角 α 和通过棱镜后反射像的自准度 ϵ 计算。

$$n = \frac{\sin\varepsilon}{\sin\alpha}$$

此法与最小偏向角法比较，容易增加因棱镜平面度引起的误差，特别是棱镜后平面的平面度影响很大。这时，精度比最小偏向角法差二倍。

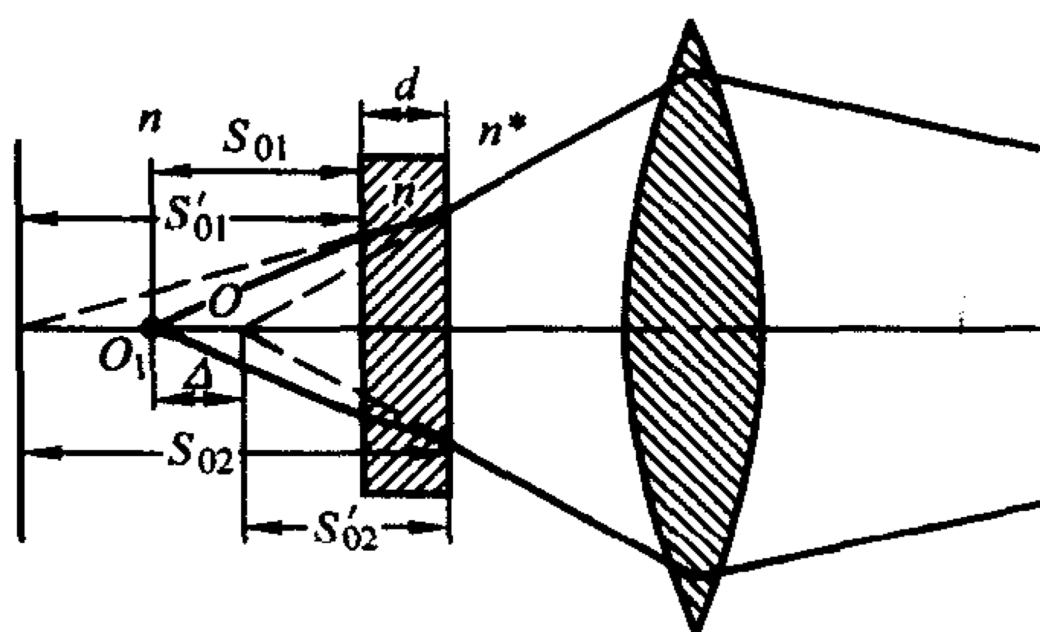


图 5.1-4 平行平面引起的焦点移动

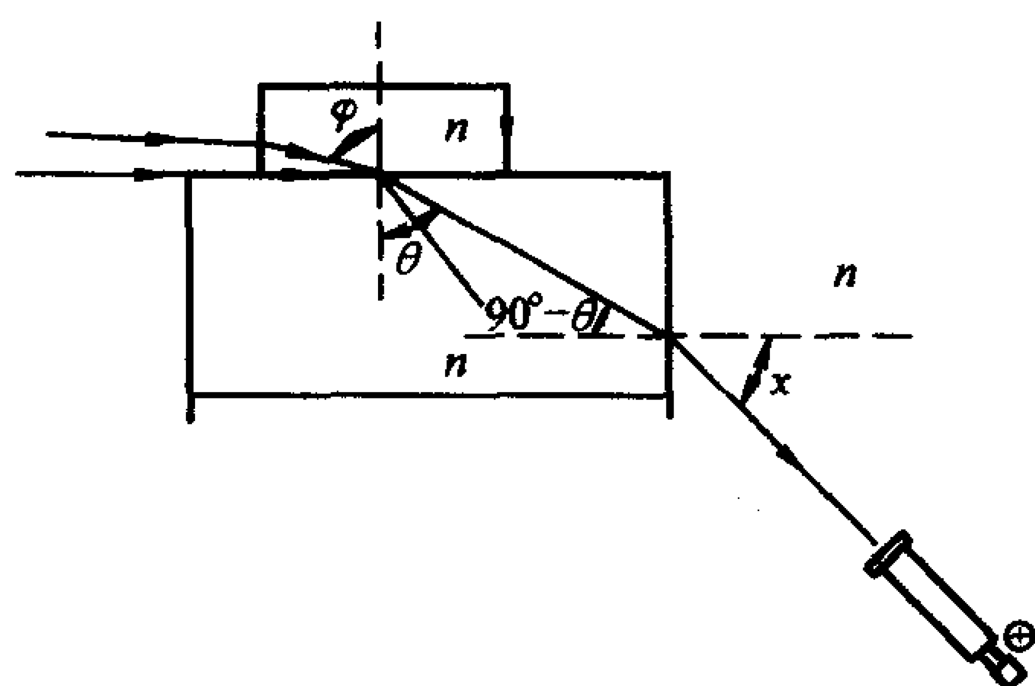


图 5.1-5 普尔弗利斯折射计

玻璃的折射率随波长变化的现象称为玻璃的色散，白光经过棱镜被分解为光谱即利用这一现象。玻璃的色散可以用阿贝数 ν 来表示，$\nu = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$。

2）反射率 当光从一种介质射入另一种介质时，在两种介质的界面上，一部分光被反射回原来的介质中，这种现象叫做光的反射。反射又分镜面反射和漫反射，镜面反射率 R 取决于反射光线的介质的折射率及入射角。反射介质的折射率 n_0、入射角 φ、折射角 χ 和反射率 R_χ，可用下式计算：

$$\chi = \arcsin\left(\sin\varphi \frac{n_0}{n}\right) \tag{5.1-9}$$

$$R = \frac{1}{2} \times \frac{\tan(\varphi - \chi)}{\tan(\varphi + \chi)} + \frac{\sin(\varphi - \chi)}{\sin(\varphi + \chi)} \tag{5.1-10}$$

漫反射反射率 R_d 的测定使用积分球。测定时把被测物体从各个方向均匀照射，其亮度为 B_1，反射光引起的半球的亮度为 B_2，从它们的比值（$R_d = B_1/B_2$）可得出漫反射反射率。在这个测定中，不需反射率已知的标准试样，反射光分布的方向性也对测定无关。同时，用与被测定体几乎平行的光线照射时，还可测定所有方向的反射光，此时需有已知反射率的标准试样。

3）透过率 强度为 I_0 的光束通过玻璃，强度降为 I，按照兰伯特－比尔定律：$\lg(I_0/I) = \varepsilon cd$。式中 d 为玻璃厚度，以厘米为单位，c 为玻璃中吸光的组分浓度，以每升玻璃所含的摩尔数表示，从而得出消光系数 ε 的单位为升/摩尔厘米，对一定波长 ε 为常数。比值 I_0/I 又称为透过率 D，常用百分比表示。比值 I_0/I 可以用光电管、热电元件及类似仪器进行摄影测量。大量的商品分光光度计便可以直接记录各种波长的透过率。

3.1.5 电学性质

玻璃的电学性质是同现代工程信息应用技术有密切关系的一项重要性质。在很早的年代里，人们把玻璃只看作为绝缘体，直到20世纪50年代半导体玻璃的出现，在电子技术中成为令人瞩目的角色。此后，由于晶态超离子导体的被发现，开始了玻璃超离子导体的研究，目前也有了一些实例，如用玻璃作为介电体，制成了各种各样的电容器，易熔封接玻璃和钝化玻璃应用在电真空、半导体以及集成电路元器件中等。

玻璃的电学性质主要包括玻璃的导电性、介电性和半导体性，下面将分别论述。

1）电导率 物质中含有能运动的自由电子或离子，因而将电流传入时，这种物质就是导电的。这种性质以电导率表示，电导率 μ 表示截面为 1 cm^2、长度 1 cm 的圆柱体通过的电量。μ 的单位为 S/cm，其倒数为电阻率 ρ。

玻璃结构由一个网络形成，网络中填充着阳离子。这些离子，特别是碱金属离子，在网络中主要以离子键结合，具有一定的游动性，使玻璃成为一种弱导电体。很早以前就已发现，这种电导性完全符合法拉第定律。

玻璃电导率的测定一方面可分为直流电法和交流电法，另一方面又可分为低温法和高温法。

低温测定时，也就是对固态玻璃进行测定，可用棒式或片状式样，将端面涂上金属。也可将铂丝熔接在试样两端。试样准备好后就可直接用来测定，直流电测定法有多种方式，市场上供应的测试仪器式样也很多，这里不能将各种仪器的线路详细介绍。玻璃中有电流通过时，不可避免地出现极化现象。采用交流电法可以防止极化，但这一方法的缺点除了仪器设备比较大以外，在低温测定时的电介损失还会影响测定。

在温度100℃以下测定固态玻璃的电阻时遇到的困难是，由于空气中的水分对玻璃表面的作用，使玻璃体内的电导率较表面电导率低得多。上述现象与玻璃的组成有关，特别是碱含量高的玻璃更为突出。

在高温下电导率的测定可用对溶液的各种测定方法，坩埚及电极材料主要是用铂，在更高的温度时用钼及钨。在这种条件下极化现象是很严重的，只能用交流电进行测定。

2）介电常数 在电容器的平板之间加进一个介电体，它的电容量会增大到 C，与在真空中测得的电容 C_V 有如下关系：

$$C = \varepsilon C_V \tag{5.1-11}$$

式中的比例系数 ε 称为介电常数。这种效应的原因是在电场的作用下出现电荷的移动。对于一个离子，可能它的电子外层发生变形，或者整个离子在本身位置内发生偏移或是完全进入另一个位置。在第一种情况下，离子的极化率愈大，变形也愈显著。因而又和折射率有关，因为极化率对折射率有决定性作用。在频率很高时适用麦克斯韦关系式：

$$\varepsilon = n^2 \tag{5.1-12}$$

不过玻璃一般不能完全满足这一关系式。例如石英玻璃的介电常数约为4，而 $n^2 = 2.2$。

上面定义关系式指出了测定介电常数的方法。当人们选择适当形状的电容器时，就可计算出它在真空中的电容。只要进行一次电容测定就能立刻得到所求的介电常数。通过电桥装置与已知性能的空气电容器进行对比测定，可同时测出后面将要讨论的介电损耗角 $\mathrm{tg}\delta$。还可以通过谐振频率或振荡回路的衰减求出电容，从而计算介电常数。

3.2 玻璃的化学性质

玻璃制品在使用过程中会受到水、酸、碱、盐类、气体及其周围介质的侵蚀，玻璃对这些侵蚀的抵抗能力叫做化学稳定性。玻璃的抗侵蚀能力越强，则它的化学稳定性越好。

各种用途的玻璃，均要求具有一定的化学稳定性。例如化学稳定性不好的平板玻璃，在存放、运输中往往会受潮、发霉、粘片，造成损失。作为水泥增强材料的耐碱纤维，如

果纤维的耐碱性能差，势必降低水泥制品的强度。特别是医用玻璃，如安瓿瓶、盐水瓶，在蒸压灭菌和各种气候条件下，长期与药液接触，如果它的化学稳定性能不好，造成脱片，影响药液的质量，损害人们的健康。因此各种玻璃制品都必须具有它所规定的化学稳定性指标。

由此可见，确定玻璃化学稳定性的检验方法，以保证玻璃制品在各种环境介质下，具有优良的化学性质，这是非常重要的。

测定玻璃化学稳定性的方法很多，这是由于玻璃对不同的侵蚀介质具有复杂的物理化学过程所决定的。目前工业上常使用的测定方法是粉末法和表面法。

粉末法是将颗粒度一定的玻璃粉末，在水、酸、碱等溶液中进行侵蚀，以玻璃粉末损失的质量或转移到溶液中的成分（主要是 Na_2O）含量来表示测定结果，这就是粉末法。此方法是采用玻璃的新鲜断面进行测定，所以可表示玻璃本身的材料特性，而不考虑玻璃表面的状态。该方法的特点是快速而简易，但要受到多种因素的影响。粉末法测定耐水性的试验结果，一般是以析碱量的多少来划分水解等级，有时也以溶液中干渣的含量来划分水解等级。粉末法测定耐酸、耐碱的试验结果，一般都以侵蚀前后粉末质量的减少率来表示。

表面法是将一定大小表面的玻璃，受水、酸或碱溶液侵蚀后，用光学的方法测定玻璃表面的侵蚀深度，从而判断出玻璃耐侵蚀的程度。也可以用单位面积的析碱量或失重来表示侵蚀程度。它不仅能反映玻璃表面的特性，而且也能反映出玻璃材料本身的特性。

该方法对被测定的玻璃表面要求特别严格，试样按照普通退火方法消除应力，表面及边部应整齐，不能有可见缺陷，要光滑，无气泡，无裂缝。用酒精清洗试样表面的油脂及其他污染物，用游标卡尺准确量取一定的表面积。也可以从成品中选取合乎规定要求的样品。

应当指出，所有测定玻璃化学稳定性的方法都是有条件的，而且测定结果都是相对的，是在已知的条件下，一定的时间内浸出物的数量，并将这些结果以不同的单位表示出来。因此在日常的测试中，只要确定一种方法，在该方法的侵蚀条件下，各个试样的化学稳定性能相对比较。

4　玻璃的品种

各种类型的玻璃品种已有千万种，而且至今每种玻璃工业还在不断发展各种玻璃新品种。本节中不准备叙述这些常用玻璃的品种，而是简要介绍对当前高技术发展中起重要作用的新的玻璃品种，对于这些玻璃品种，在后续章节中将作详细介绍。

4.1　高纯石英玻璃

石英玻璃是以天然水晶，优质硅石或者四氯化硅为主要原料的单一组分（SiO_2）的工业技术玻璃。近年来研究成功的掺杂石英玻璃，是在石英玻璃中掺入少量稀土元素，以改变石英玻璃的线胀系数、滤光性能，但仍然以 SiO_2 为主要成分。

石英玻璃具有一系列优良的光、声、电、热、化学特性，例如，它的耐热性比一般玻璃高 500℃，线胀系数仅有 $5\times10\ K^{-6}$，是一般玻璃的 1/20。近年来研究成功的超低膨胀石英玻璃，线胀系数只有 $3\times10\ K^{-1}$，因此它具有特别好的耐温度急变性能。石英玻璃在紫外、可见和近红外区有很高的透过率，它的低温或高温绝缘性能都非常好，20℃时为 $10^{18}\Omega\cdot cm$，1 000℃时为 $10^{6}\Omega\cdot cm$，对全频率的介电损失微小，1 MHz 时 $\tan\delta<10^{-4}$，它也是良好的耐酸材料（磷酸和氢氟酸除外），其耐酸腐蚀性能相当于耐酸陶瓷的 30 倍，不锈钢的 150 倍。由于石英玻璃具有这些优良性能，因此获得广泛应用。

石英玻璃有五十多个品种，上千种规格，就其工艺特点来说大致可分为三类，合成石英、电弧法石英玻璃、高纯涂层石英玻璃。而高纯石英玻璃是石英玻璃的一部分，是指金属杂质总含量小于 50 μg/g 的透明石英玻璃和不透明石英玻璃。主要是指用于电子工业的大规模集成电路、半导体分离元件、电子电力半导体元件等用的石英玻璃仪器、器皿；直拉法（CZ 法）生长硅单晶的石英坩埚；制造光导纤维用的石英管以及精密光学仪器用的合成光学石英玻璃等。

我国石英玻璃工业起步较晚，从 1957 年开始研制，60 年代初半导体工业和新型电光源兴起，急需大量石英玻璃，从而促进了石英玻璃工业的发展。高质量、高纯度石英玻璃是 70 年代随着电子计算机的迅猛发展、大规模集成电路、光纤通信等新技术发展的要求而发展起来的。

4.2　激光玻璃

自 20 世纪 60 年代初出现第一台红宝石激光器以来，固体激光技术已获得迅速发展。激光技术对激光材料提出要求，新激光材料的出现和完善反过来促进激光技术的发展。Snitzer 在红宝石问世后首先使用掺钕硅酸盐玻璃得到 Nd^{3+} 的受激发射。一年以后，我国也在掺钕硅酸盐玻璃中获得激光输出。此后，激光玻璃得到迅速发展。玻璃与晶体共同构成固体激光材料的二大类，它们分别使用于不同的激光器。一般而言，晶体材料因它的高增益、优良的热传导性能，多用于输出不高的重复频率操作激光器和连续输出激光器。玻璃的受激发射截面较小，但储能大，用于短脉冲激光器和放大器，以输出较大的能量和功率。激光玻璃的发展一直以高能输出或高功率输出作为它的主要方向。激光玻璃发展迅速的主要原因在于玻璃材料本身在性质和制造工艺方面具有一系列晶体材料所无法比拟的优点。

1）基质玻璃易于改变。玻璃成分可在很大的范围内变动，加入不同种类和数量的激活离子，较容易发展成为具有不同特点的激光玻璃。

2）玻璃的近程有序和远程无序结构特点，玻璃中的结构缺陷对玻璃性质的影响小，容易获得各向同性、均匀的工作物质。

3）易于制备。应用光学玻璃工艺可获得光学透过高的材料；易于成型，可制得从玻璃纤维到长达几米的玻璃棒，几十厘米的玻璃板；通过精密退火而达到高的折射率和低应力双折射。

4）制造周期短，可使用纯度较低的原料，价格便宜，易于实现研磨抛光等光学加工工艺，得到高精度光学元件。

1960 年以后的十几年中，玻璃激光器以发展高能输出激光为主。国外和国内都竞相提高玻璃激光器的输出能量。到 1966 年，我国钕玻璃激光器的输出能量达几千焦耳，与当时国际上的钕玻璃激光器相当，表 5.1-3 列出了几个高能钕玻璃多脉冲激光器的性能。

最近十几年中，各先进国家相继建立高功率钕玻璃激光系统，以进行激光与等离子体的相互作用和激光核聚变的基础研究，已建成许多输出功率超过 TW 级的激光系统。如美国 Rochester 大学的 Omega、海军研究实验室的 Pharos Ⅱ 的改进型；英国 Rutherford 实验室的 Vulcan-A；美国 Lawrence Livermore 国家实验室的 Cyclope、Argus、Shiva；日本大坂大学激光研究所的 G-1V、GM-N、G-XII；中国的激光实验装置等。而输出功率达 200～300TW 的 Nova 装置是最大的高功率激光系统。最近十几年激光玻璃主要围绕着高功率激光而发展。短脉冲高功率激光作用下的激光玻璃损伤主要起因于玻璃的非线性光学效应，要求降低玻璃的非线性折射率 n_2。短脉

冲激光器增益的提高要求受激发射截面大的激光玻璃。磷酸盐激光玻璃在这二方面都具有优越的性质，已逐步取代硅酸盐玻璃用于高功率激光系统。随着输出功率的进一步提高和激光器光程的增加，希望有 n_2 更小的激光玻璃；过高的受激发射截面将增加大口径片状激光放大器的侧面寄生振荡而使放大性能变坏，按照降低 n_2 和 σ 的要求，出现了氟磷酸盐激光玻璃。

表 5.1-3 高能钕玻璃激光器性能

国家	输出能量 /J	脉冲宽度 /s	发散角 /mrad	发射面积 /cm^2	激光效率 /%	发表时间 (年份)
中国	1 500	3×10^{-3}	8	7.2	1.7	1965
美国	5 000	3×10^{-3}	5	7.2	5.4	1966
前苏联	1 300	1×10^{-3}	0.58 (50%)	16	3	1968
前苏联	100	1×10^{-3}	0.2 (50%)	16	2	1973

玻璃工艺的改进围绕着提高玻璃的损伤阈值、减少损耗和大尺寸光学均匀玻璃的制造。包括消除铂污染、减少铂夹杂物的中性气氛熔炼；陶瓷系统熔炼及非激活损耗的降低；磷酸盐玻璃中 OH^- 的消除；高挥发玻璃的特殊熔炼；大尺寸高光学均匀激光玻璃的制造技术等。激光玻璃的研究包括了玻璃的光谱、发光、物理化学性能、非线性效应等基础研究，激光材料的性能测定及检验设备检验技术的建立，激光玻璃型号的制定及玻璃工艺。经过二十多年的努力，我国激光钕玻璃材料及工艺取得了下列主要结果。

硅酸盐玻璃品种系列：最通用的激光玻璃 N_{03}、高储能的 N_{07}、热光稳定的 N_{08} 和 N_{09}、化学增强的 N_{10}、高受激发射截面的 N_{11} 和 N_{12} 等。

磷酸盐玻璃品种系列：中等受激发射截面、热光稳定的 N_{21}、高受激发射截面、低 n_2 的 N_{24}、高受激发射截面、热光稳定、用于中小激光器的 N_{22} 和高掺杂、热光稳定的 N_{23} 等。氟磷酸盐激光玻璃：玻璃成分和品种制定、熔炼技术、激光损伤的研究。

大尺寸钕玻璃制造：直径超过10 cm、长度达数米的硅酸盐钕玻璃、铂坩埚熔炼方式制造。

硅酸盐钕玻璃全陶瓷工艺：低铁坩埚材料的合成、刚玉搅拌器的制造、大型陶瓷坩埚熔炼及成型工艺。

气氛除铂工艺：铂污染机理、气氛保护方式、熔炼设备的建造。

磷酸盐玻璃密闭熔炼及流料浇注工艺：铂系统熔炼容器的设计、密闭熔炼、特殊搅拌器、流料浇注成型。

低铁原料的制造及非激活损耗的降低：低铁石英砂工艺流程、酸式磷酸盐原料的提纯、稀土原料的回收和提纯。

大块激光玻璃的精密退火。

通过这些工作，我国铂坩埚熔制的钕硅酸盐玻璃的氧化铁含量约为 10 μg/g。1.06 μm 的光损耗达 0.1% cm^{-1}，$\phi16\times500$ mm 玻璃棒的自由振荡效率达 6%。陶瓷坩埚熔炼的硅酸盐玻璃 1.06 μm 的光损耗达 0.14% cm^{-1}，$\phi16\times500$ mm 玻璃棒效率达 4.5%，浇注玻璃毛坯的最大长度达 2 m。高质量磷酸盐玻璃已正常生产，玻璃的氧化铁含量已降到10 μg/g，1.06 μm 的光损耗为 0.12% cm^{-1}，$\phi6\times100$ mm 玻璃棒的激光效率达 2%，最大尺寸为直径 7 cm 的玻璃棒和长轴40 cm的椭圆片，光学均匀性达到 2×10^{-6}。

用这些钕玻璃，建造了我国输出能量为几千焦耳的高能激光器和输出功率为 TW 级的高功率激光装置。中小能量玻璃激光器在激光加工、激光医学和科研等方面获得广泛应用。

4.3 卤化物玻璃

传统玻璃其主要组分是由离子半径小，带有 3 个、4 个或更高正电荷的阳离子如 B^{3+}、Si^{4+} 和氧阴离子所组成，阴、阳离子通过电子轨道的杂化形成极性共价键，使这些氧化物即使在高温下也以黏度很大的高聚合熔体存在，它们在冷却过程中，高的黏度阻碍离子定向排列所必需的扩散，从而容易形成玻璃。

与传统的氧化物系统相比，卤化物系统在玻璃形成、性质、结构等方面有其独特的一面。主要原因如下。

1）在这类玻璃中，阴离子是电负性最强的氟、氯、溴、碘等卤素离子。它们与金属离子，特别是低价金属离子相结合时，往往具有很强的独占价电子的倾向，形成纯离子键，并以稳定性由库仑力所决定的晶态存在，如 NaCl、BaF_2 等；另一方面，由于卤素是负一价，容易与高价阳离子形成以单分子状态存在的、易挥发的卤化物如 $SiCl_4$、UF_6 等，这二类化合物都不能用通常的方法形成玻璃，这就使卤化物玻璃只能在一些特定的系统中，很小的组成范围内获得，并需要较高的淬冷速率。本身能形成玻璃的卤化物目前只在 RX_2 中发现，它们是 BeF_2、$ZnCl_2$、$ZnBr_2$ 等，其他玻璃系统是以 RX_3（如 AlF_3、$BiCl_3$ 等）和 RX_4（如 ZrF_4、HfF_4、$ThCl_4$ 等）为主要组分的多元系统。

2）除某些 RX_2 系统外，在玻璃结构单元中，阳离子与卤素离子的配位数不再是 3 或 4，而是 6、7、8。多面体之间除了以顶角相连外，还存在以边相连，这样，经典的玻璃形成理论已不能完全适用，玻璃结构学说也有待进一步发展。

3）在卤化物玻璃中，玻璃的主要组分由原子量较氧高的卤素和原子量较硼、硅高的重金属所构成，R-X 键的强度也较 R-O 键弱，这种键的结构导致了玻璃具有一系列独特的物理化学性质。如卤化物玻璃具有较好的透红外性能，红外截止波长随卤素原子量的增加向长波段移动：典型的重金属氟化物玻璃为 7～9 μm，而溴化物玻璃则可达 20 μm 以上，键强的降低同时也给玻璃的化学稳定性带来了麻烦，使许多卤化物玻璃易于水解。

卤化物玻璃比传统的氧化物玻璃透光范围宽得多，还具有折射率低，阿贝数大，特殊的相对部分色散等优点。这类玻璃可用作高功率激光器的窗口材料，导弹的红外窗罩材料和多光谱光学仪器的光学元件。它们还是有助于消除光学仪器中高级球差和剩余色差的特种光学玻璃。

卤化物玻璃具有大的受激发射截面，非线性折射率低，热光性能较好，可作为激光工作物质用于大功率激光器中，还具有从紫外到中红外极宽的透光范围，为激发波长和发光波长在近紫外和中红外的激活离子的发光和多掺杂的敏化发光创造了极好的条件，有可能获得在其他氧化物玻璃中不能获得的荧光输出。

以氟锆酸盐玻璃为代表的重金属氟化物玻璃具有从近紫外到中红外极宽的透光范围，无毒，较优异的物理化学性能，特别是优异的透红外性能使它有可能在 2.5～3.5 μm 获得损耗约为 10^{-3} dB/km 的光纤，成为最有希望的超低损耗红外通信光纤材料。

此外，氟化物玻璃具有较高的电导率，可用于高性能固体电介质电池材料，为离子器件、固体电介质电池的研制开辟了新方向。

4.4 防辐射玻璃和耐辐射玻璃

随着原子能和平利用的发展，对玻璃作为一种防辐射耐辐射材料，提出了愈来愈高的要求，例如要求能测射线剂量

的玻璃、屏蔽射线的防护玻璃、控制原子反应堆的控制棒、玻璃原子燃料及耐辐射玻璃等。本节将简要介绍一下防辐射玻璃与耐辐射玻璃。

1) 防辐射玻璃 既具目视清晰且能吸收高能电磁辐射的玻璃早已制得，这种玻璃对高能辐射的吸收性可由下面方程计算：

$$I = I_0 e^{-\mu t} \tag{5.1-13}$$

式中，I 为通过玻璃后的辐射强度；I_0 为原始辐射强度；t 为玻璃的厚度；μ 为吸收系数，即质量吸收系数和密度的乘积。因而，玻璃吸收X或γ射线的效率只取决于组成的质量吸收系数和密度，质量吸收系数是随着原子序数的增加而增加的，因此原子序数大的阳离子应该是最适用于制备防护玻璃的，但这一通性受到某些限制，众所周知，玻璃中的阳离子通常以氧化物的形式引入配合料，由于氧的吸收系数很小，其作用尤如稀释剂，因而实际应用时必须考虑阳离子与氧的比。例如，吸收高能电磁辐射的玻璃所使用的大多数重元素氧化物是PbO、Ta_2O_5、Nb_2O_5、WO_3 等。核工程应用最多的防护玻璃是高铅玻璃。一般防辐射装置常将一系列玻璃组合使用，这些玻璃有三种类型，第一种为极高密度的铅玻璃；第二种是中等密度的铅玻璃；第三种是覆盖玻璃，其组成与平板玻璃相似，吸收系数接近于铅。曾制成的大型防γ射线防护窗，由17层玻璃组成，总厚度为2.6 m，总质量为8 170 kg，总透光度保持在85%～90%。

中子按其能量不同可分为快中子、中能中子、慢中子和热中子等，吸收慢中子最好的元素是B、Cd、Gd、Eu、Dy、Sm和Pm等，因后五种为稀有元素，所以通常采用 B_2O_3 和CdO来制造吸收中子的玻璃。能很好吸收快中子的玻璃还罕见，因为各种元素对快中子的吸收截面都很小，但借以快中子与轻元素发生弹性碰撞，使其速度降低，然后再被吸收，含B、Li、Be、Mg、Al等元素化合物的玻璃具有这种性能。

2) 耐辐射玻璃 要提高玻璃对射线的耐辐射稳定性，可向玻璃组成中引入少量变价元素的高价氧化物，使玻璃受辐射后，辐射能量首先用来改变它们的原子价，由高价变成低价，而这些化合物原子价的改变，在可见光区不产生吸收，所以玻璃颜色不变。如 Ce^{+4}、As^{+5}、Sb^{+5} 和 Mn^{+4} 等。一般常用的是 CeO_2，因 Ce^{+4} 受辐射后，俘获电子而生成 Ce^{+3}（无色），且 Ce^{+4} 和 Ce^{+3} 的吸收区主要在紫外部分。CeO_2 的含量一般在0.5%～1.5%左右为宜，较多的 CeO_2 会使玻璃着色，因为铈在玻璃中与金属离子形成 $MCeO_4$ 而显色。玻璃熔制条件和气氛对氧化铈的价态很有影响，高铅玻璃要求在强氧化性气氛中熔制。铅玻璃中含有相当数量的 CeO_2 以后，颜色加深，透光率低而不能应用。为克服这个缺点，往往在高铅玻璃中引入 As^{+5} 或 Sb^{+5} 作保护剂，因 As^{+5} 和 Sb^{+5} 转变成 As^{+3} 和 Sb^{+3} 要比 Ce^{+4} 变成 Ce^{+2} 需要更多的能量，所以将 As_2O_5 和 Sb_2O_5 加入高铅玻璃中对提高稳定性比较适宜。但 CeO_2 与 Sb_2O_5 和 As_2O_5 不能同时使用，因铈和砷、锑的玻璃是感光性的，否则，玻璃对辐射的稳定性反而降低。

编写：马眷荣（中国建筑材料研究院）

第2章　玻璃工艺

1　玻璃原料

用于制备玻璃配合料的各种物质，统称为玻璃原料。根据它们的用量和作用不同，分为主要原料和辅助原料两类。

主要原料，系指往玻璃中引入各种组成氧化物的原料，如石英砂、石灰石、长石、纯碱、硼酸、铅化合物、钡化合物等。按所引入的氧化物的性质，又分为酸性氧化物原料、碱金属氧化物原料、碱土金属和二价金属氧化物原料、多价氧化物原料、按所引入氧化物在玻璃结构中的作用，又分为玻璃形成氧化物原料、中间体氧化物原料、网络外体氧化物原料。

辅助原料，是使玻璃获得某些必要的性质和加速熔制过程的原料。它们的用量少，但它们的作用并不是不重要的。根据作用的不同，分为澄清剂、着色剂、脱色剂、乳浊剂、氧化剂、助熔剂（加速剂）等。

1.1　二氧化硅

二氧化硅，SiO_2，分子量60.06，相对密度2.4～2.65。

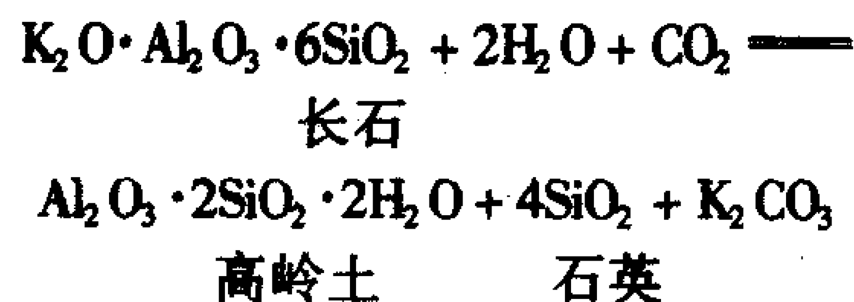
二氧化硅是重要的玻璃形成氧化物，以硅氧四面体[SiO_4]的结构组元形成不规则的连续网络，成为玻璃的骨架。

单纯的 SiO_2 可以在1 800℃以上的高温下，熔制成石英玻璃（SiO_2 的熔点为1 713℃）。在钠-钙-硅酸盐玻璃中 SiO_2 能降低玻璃的热膨胀系数，提高玻璃的热稳定性、化学稳定性、软化温度、耐热性、硬度、力学强度、黏度和透紫外光性。但含量高时，需要较高的熔融温度，而且可能导致析晶。

引入 SiO_2 的原料是石英砂、砂岩、石英岩和石英，它们在一般日用玻璃中的用量较多，约占配合料质量的60～70%以上。

1.1.1　石英砂

石英砂又称硅砂，它的主要成分是石英，它是石英岩、长石和其他岩石受水和碳酸酐以及温度变化等作用，逐渐分解风化生成。以长石风化为例，其反应式大致如下：



$$\underset{\text{长石}}{K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2} + 2H_2O + CO_2 = \underset{\text{高岭土}}{Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O} + \underset{\text{石英}}{4SiO_2} + K_2CO_3$$

石英砂经常含有黏土、长石、白云石、海绿石等轻矿物和磁铁矿、钛铁矿、硅线石、蓝晶石、赤铁矿、褐铁矿、金红石、电气石、黑云母、锆石、榍石等重矿物，也常常有氢氧化铁、有机物、锰、镍、铜、锌等金属化合物的包膜，以及铁和二氧化硅的固溶体。同一产地的石英砂，其化学组成往往波动很大，但就其颗粒度来说，常常是比较均一的。

石英砂的主要成分是 SiO_2，常含有 Al_2O_3、TiO_2、CaO、MgO、Fe_2O_3、Na_2O、K_2O 等杂质。高质量的石英砂含 SiO_2 应在99%～99.8%以上。Al_2O_3、MgO、Na_2O、K_2O、CaO 是一般玻璃的组成氧化物，Na_2O、K_2O、CaO 和一定含量以下 Al_2O_3、MgO 对玻璃的质量并无影响，特别是 Na_2O、K_2O 还可以代替一部分价格较贵的纯碱，但它们的含量应当稳定。一级的石英砂，Al_2O_3 含量不大于0.3%。Fe_2O_3、Cr_2O_3、V_2O_5、TiO_2 能使玻璃着色，降低玻璃的透明度，是有害杂质。不同玻璃制品对石英砂容许的有害杂质含量大致如下：

玻璃种类	允许 Fe_2O_3 含量/%	允许 Cr2O$_3$ 含量/%	允许 Ti_2O 含量/%
高级晶质玻璃	<0.015		
光学玻璃	<0.01	<0.001	<0.05
无色器皿	<0.02	<0.001	<0.10
磨光玻璃	<0.03	<0.002	
窗玻璃	<0.10～0.2		
电灯泡	<0.05		
化学仪器、保温瓶、药用玻璃	<0.10		
半白色瓶罐玻璃	<0.30		
暗绿色瓶罐玻璃	<0.5以上		

石英砂颗粒度与颗粒组成是重要的质量指标。颗粒大时会使熔化困难，并常常产生结石、条纹等缺陷。细的石英砂熔化速度快，但过细的砂容易飞扬、结块，使配合料不易混合均匀，同时过细的砂常含有较多的黏土，而且由于其比表面积大，附着的有害杂质也较多。细纱在熔制时虽然玻璃的形成阶段可以较快，但在澄清阶段却多费很多时间。当往熔炉中投料时，细砂容易被燃烧气体带入蓄热室，堵塞格子体，同时也使玻璃成分发生变化。一般来说，易于熔制的软质玻璃，如铅玻璃，石英砂的颗粒可以粗些；硼硅酸盐、铝硅酸盐、低碱玻璃，石英砂的颗粒应当细些；池炉用石英砂稍粗一些；坩埚炉用石英砂则稍细一些。通过生产实践，认为池炉熔制的石英砂最适宜的颗粒尺寸一般为0.15～0.8 mm之间。而0.25～0.5 mm的颗粒不应少于90%，0.1 mm以下的颗粒不超过5%。采用湿法配合料，配合料粒化或制块时，可以采用更细的石英砂。

矿物组成也是衡量石英砂质量的一项指标，它与确定矿源和选择石英砂精选的方法有关。石英砂中磁铁矿、褐铁矿、钛铁矿、铬铁矿是有害杂质。蓝晶石、硅线石等，熔点高，化学性质稳定，难以熔化，在熔制时容易形成疙瘩、条纹和结石。

优质的石英砂不需要经过破碎粉碎处理，成本较低，是理想的玻璃原料。含有害杂质较多的砂，不经富选除铁，不宜采用。

1.1.2　砂岩

砂岩是石英砂在高压作用下，由胶结物胶结而成的矿盐。根据胶结物的不同，有二氧化硅（硅胶）胶结的砂岩、黏土胶结的砂岩、石膏胶结的砂岩等。砂岩的化学成分不仅取决于石英颗粒，而且与胶结物的性质和含量有关。如二氧化硅胶结的砂岩，纯度较高，而黏土胶结的砂岩则 Al_2O_3 含量较高。一般来说，砂岩所含的杂质较少，而且稳定。其质量要求是含 $SiO_2$98%以上，含 Fe_2O_3 不大于0.2%。砂岩的硬度高，近于莫氏七级，开采比石英砂复杂，而且一般需经过破碎、粉碎、过筛等加工处理（有时还要经过煅烧再进行破碎，粉碎处理），因而成本比石英砂高。粉碎后的砂岩通常称为石英粉。

1.1.3　石英岩

石英岩系石英颗粒彼此紧密结合而成，是砂岩的变质岩，石英岩硬度比砂岩高（莫氏七级），强度大，使用情况与砂岩相同。

1.1.4 脉石英

脉石英的主要成分是孪生的石英集晶体，一般为无色、乳白色或灰色。透明无色的是水晶。脉石英有明显的结晶面，用它作为石英玻璃的原料。

1.2 氧化铝

氧化铝 Al_2O_3，分子量 101.94，相对密度 3.84。

Al_2O_3 属于中间体氧化物，当玻璃中 Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比大于 1 时，形成铝氧四面体并与硅氧四面体组成连续的结构网。当 Na_2O 与 Al_2O_3 摩尔比小于 1 时，则形成八面体，为网络外体而处于硅氧结构网的空穴中。Al_2O_3 能降低玻璃的结晶倾向，提高玻璃的化学稳定性、热稳定性、力学强度、硬度和折射率，减轻玻璃对耐火材料的侵蚀，并有助于氟化物的乳浊。Al_2O_3 能提高玻璃的黏度。绝大多数玻璃都引入 1%～3.5%的 Al_2O_3，一般不超过 8%～10%。在水表玻璃和高压水银灯等特殊玻璃中，Al_2O_3 的含量可达 20%以上。

引入 Al_2O_3 的原料有长石、黏土、蜡石、氧化铝、氢氧化铝等。也可以采用某些含 Al_2O_3 的矿渣和选矿厂含长石的尾矿。

1.2.1 长石

常用的是钾长石和钠长石 K_2O（Na_2O）·Al_2O_3·6 SiO_2，它们的化学组成波动较大，常含有 Fe_2O_3。因此，质量要求较高的玻璃，不采用长石。

长石除引入 Al_2O_3 外，还引入 Na_2O、K_2O、SiO_2 等。

由于长石能引入碱金属氧化物，减少了纯碱的用量，在一般玻璃中应用甚广。长石的颜色多以白色、淡黄色或肉红色为佳，常具有明显的结晶解理面，硬度 6～6.5，相对密度 2.4～2.8，在 1 100～1 200℃之间熔融，含长石的玻璃配合料易于熔制。

对长石的质量要求：$Al_2O_3>16\%$；$Fe_2O_3<0.3\%$；R_2O（Na_2O+K_2O）$>12\%$。

1.2.2 瓷土

瓷土 Al_2O_3·2SiO_2·2H_2O，主要矿物组成是高岭石，一般含 Fe_2O_3 杂质较多，相对密度 2.4～2.6，硬度不高，较易粉碎，常呈白色，有时因含有机物而成黑色、灰色。其理论成分为 $Al_2O_3$39.5%，$SiO_2$46.5%，H_2O14%，是重要的陶瓷原料。在玻璃工业中多用于制造高铝玻璃，或乳浊玻璃。

对瓷土的质量要求：$Al_2O_3>30\%$，$Fe_2O_3<0.4\%$，其他成分要求稳定。

1.2.3 蜡石

蜡石 Al_2O_3·4 SiO_2·H_2O，是一种水化硅酸铝，主要矿物是叶蜡石，含有石英和高岭石。蜡石的理论成分是：$SiO_2$66.65%，$Al_2O_3$28.35%，H_2O 5%，相对密度 2.8～2.9，硬度 1～2.5。对蜡石的要求：$Al_2O_3>25\%$，$SiO_2<70\%$，$Fe_2O_3<0.4\%$，而且成分要求稳定。蜡石常用于制造油玉乳浊玻璃与玻璃纤维。

1.2.4 氧化铝与氢氧化铝

氧化铝 Al_2O_3 与氢氧化铝 Al（OH）$_3$ 都是化工产品，一般纯度较高。氧化铝在理论上含 100%的 Al_2O_3，氢氧化铝理论上含 $Al_2O_3$65.40%，H_2O 34.60%。因它们的价格较贵，一般玻璃中不常采用，只用于生产光学玻璃、仪器玻璃、高级器皿、温度计玻璃等。

氧化铝为白色结晶粉末，相对密度 3.5～4.1，熔点 2 050℃。氢氧化铝为白色结晶粉末，相对密度 2.34，加热则失水而成 γ-Al_2O_3。γ-Al_2O_3 活性大，易与其他物料化合，所以采用氢氧化铝比采用氧化铝容易熔制。同时氢氧化铝放出的水气，可以调节混合料的气体率，并有助于玻璃液的均化。但某些氢氧化铝的配合料在熔制时容易发生溢料（泼缸）现象，常在配合料中加入氟化物如萤石或冰晶石予以防止。

对氢氧化铝的要求：$Al_2O_3>60\%$，$Fe_2O_3<0.05\%$。

对氧化铝的要求：$Al_2O_3>96\%$，$Fe_2O_3<0.05\%$。

1.3 纯碱

氧化钠 Na_2O，分子量 62，相对密度 2.27。

Na_2O 是玻璃网络外体氧化物，钠离子（Na^+）居于玻璃结构网络的空穴中。Na_2O 能提供游离氧使玻璃结构中的O/Si比值增加，发生断键，因而可以降低玻璃的黏度，使玻璃易于熔融，是玻璃良好的助熔剂。Na_2O 增加玻璃的热膨胀系数，降低玻璃的热稳定性、化学稳定性和力学强度，所以不能引入过多，一般不超过 18%。

纯碱（碳酸钠）Na_2CO_3 是引入玻璃中 Na_2O 的主要原料，分为结晶纯碱（Na_2CO_3·10 H_2O）与煅烧纯碱（Na_2CO_3）两类。玻璃工业中采用煅烧纯碱。煅烧纯碱是白色粉末，易溶于水，易吸收空气中的水分而潮解，产生结块，因此必须贮存于干燥仓库内。

纯碱的主要成分是碳酸钠（Na_2CO_3），分子量 105.99，理论上含有 58.53%的 Na_2O 和 41.17%的 CO_2。在熔制时 Na_2O 转入玻璃中，CO_2 则逸出进入炉气。纯碱中常含有硫酸钠、氯化铁等杂质。含氯化钠和硫酸钠杂质多的纯碱，在熔制玻璃时会形成“硝水”。

煅烧纯碱可分为轻质和重质两种。轻质的假密度为 0.1～1 g/cm^3，是细粒的白色粉末，易于飞扬、分层，不易与其他原料均匀混合。重质的假密度为 1.5 g/cm^3 左右，是白色颗粒，不易飞扬，分层倾向也较小，有助于配合料的均匀混合。

放置较久的纯碱，常含有 9%～10%的水分，在使用时应进行水分的测定。在熔制玻璃时的挥发量约为本身质量的 0.5%～3.2%，在计算配合料时应加以考虑。

对纯碱的质量要求：$Na_2CO_3>98\%$，$NaCl<1\%$，$Na_2SO_4<0.1\%$，$Fe_2O_3<0.1\%$。

天然碱有时也作为纯碱的代用原料。天然碱是干涸碱湖的沉积盐，我国内蒙、青海等地均有出产。它常含有黄土、氯化钠、硫酸钠和硫酸钙等杂质，而且还含有大量的结晶水。较纯的天然碱，含碳酸钠大约为 37%左右。天然碱对熔炉耐火材料侵蚀较快，而且其中的硫酸钙（$CaSO_4$）分解困难，易形成硫酸盐气泡。天然碱还易产生“硝水”。脱水的天然碱可以直接使用。含结晶水的天然碱，一般先溶解于热水，待杂质沉淀后，再将溶液加入到配合料中。在国外，天然碱都经过加工提纯后再用。

1.4 其他玻璃原料

1.4.1 氧化硼

氧化硼 B_2O_3，分子量 69.64，相对密度 1.84。

B_2O_3 也是玻璃的形成氧化物，它以硼氧三角体［BO_3］和硼氧四面体［BO_4］为结构组元，在硼硅酸盐玻璃中与硅氧四面体共同组成结构网络。B_2O_3 能降低玻璃的热胀系数，提高玻璃的热稳定性、化学稳定性，增加玻璃的折射率，改善玻璃的光泽，提高玻璃的力学性能。

B_2O_3 在高温时能降低玻璃的黏度，在低温时则提高玻璃的黏度，所以含 B_2O_3 较高的玻璃，成形的温度范围较窄，因之可以提高机械成形的机速。B_2O_3 还起助熔剂的作用，加速玻璃的澄清和降低玻璃的结晶能力。B_2O_3 常随水蒸气挥发，硼硅酸盐玻璃液面上因 B_2O_3 挥发减少，会产生富含

B_2O_3 的析晶料皮。当 B_2O_3 引入量过高时，由于硼氧三角体增多，玻璃的热胀系数等反而增大，发生反常现象。

B_2O_3 是耐热玻璃、化学仪器玻璃、温度计玻璃、部分光学玻璃、电真空玻璃以及其他特种玻璃的重要组分。

引入 B_2O_3 的原料，为硼酸、硼砂和含硼矿物。

（1）硼酸

硼酸 H_3BO_3，分子量 61.82，相对密度 1.44，含 $B_2O_3$56.45%，H_2O43.55%。

硼酸是白色鳞片状三斜晶体，具有特殊光泽，触之有脂肪感觉，易溶于水，加热至 100℃则失水而部分分解，变为偏硼酸（HBO_2）。在 140～160℃ 时，转变为四硼酸（$H_2B_4O_7$），继续加热则完全转变为熔融的 B_2O_3。在熔制玻璃时，B_2O_3 的挥发与玻璃的组成及熔制温度、熔炉气氛、水分含量和熔制时间有关，一般为本身质量的 5%～15%，也有高达 15%以上的。在熔制含硼酸玻璃时，应根据玻璃的化学分析确定 B_2O_3 的挥发量，并在计算配合料时予以补充。

（2）硼砂

硼砂 $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$，分子量 381.4，相对密度 1.72，含量 $B_2O_3$36.65%，Na_2O16.2%，H_2O47.15%。

含水硼砂是坚硬的白色菱形结晶，易溶于水，加热则先熔融膨胀而失去结晶水，最后变为玻璃状物。在熔制时同时引入 Na_2O 和 B_2O_3，B_2O_3 的挥发与硼酸相同。必须注意，含水硼砂或煅烧硼砂（$Na_2B_4O_7$）是无色玻璃状小块，相对密度 2.37，含 $B_2O_3$69.2%，Na_2O30.8%。在熔制时，它的挥发损失较小。

对硼砂的质量要求：B_2O_3 > 35%，Fe_2O_3 < 0.01%，SO_4^{2-} <0.02%。

（3）含硼矿物

硼酸和硼砂价格都比较贵，使用天然含硼矿物，经过精选后引入 B_2O_3 经济上较为有利。我国辽宁、吉林、青海、西藏等省有丰富的硼矿资源。天然的含硼矿物，主要有以下几种。

1）硼镁石 $2MgO\cdot B_2O_3\cdot H_2O$，含 $B_2O_3$19.17%～40.88%，MgO 3.51%～44.60%，R_2O_3（Al_2O_3 + Fe_2O_3）0.18%～3.78%。

2）钠硼解石 $NaCaB_5O_9\cdot8H_2O$，含 Na_2O7.7%，CaO13.8%，$B_2O_3$43.8%，H_2O35.5%，K_2O 和 MgO 以杂质形式存在。

3）硅钙硼石 $Ca_2B_2(SiO_4)_2(OH)_2$，含 CaO35%，$B_2O_3$21.8%，$SiO_2$37.6%，H_2O5.6%。

1.4.2 P_2O_5

P_2O_5 是玻璃形成氧化物，它以磷氧四面体［PO_4］形成磷酸盐玻璃的结构网络。P_2O_5 能提高玻璃的色散系数和透过紫外线的能力，但降低玻璃的化学稳定性。单纯的磷酸盐玻璃极易水解。P_2O_5 用于制造光学玻璃和透紫外线玻璃。

引入 P_2O_5 的主要原料为磷酸铝、磷酸钠、磷酸二氢铵、磷酸钙、骨灰等。

1.4.3 芒硝

芒硝分为天然的、无水的、含水的多种。无水芒硝是白色或浅绿色结晶，它的主要成分是硫酸钠（Na_2SO_4），分子量为 142.02，相对密度 2.7。理论上含 Na_2O43.7%，$SO_3$56.3%。直接使用含水芒硝（$Na_2SO_4\cdot10H_2O$）比较困难，要预先熬制，以除去其结晶水，再粉碎，过筛，然后使用。

无水芒硝或化学工业的副产品硫酸钠（盐饼），884℃熔融，热分解温度较高，在1 120～1 220℃之间。但在还原剂的作用下，其分解温度可以降低到 500～700℃，反应速度也相应地加快。

还原剂一般是用煤粉，也可以使用焦炭粉、锯末等。为了促使 Na_2SO_4 充分分解，应当把芒硝与还原剂预先均匀混合，然后加入到配合料内。还原剂的用量，按理论计算是 Na_2SO_4 质量的 4.22%，但考虑到还原剂在未与 Na_2SO_4 反应前的燃烧损失，以及熔炉气氛的不同性质，根据实际情况进行调整，实际上为 4%～6%，有时甚至在 6.5%以上。用量不足时 Na_2SO_4 不能充分分解，会产生过量的“硝水”，对熔炉耐火材料的侵蚀较大，并使玻璃制品产生白色的芒硝泡。用量过多时会使玻璃中的 Fe_2O_3 还原成 FeS 和生成 Fe_2S_3 与多硫化钠形成棕色的着色团——硫铁化钠，从而使玻璃着成棕色。



$2Fe_2O_3 + C = 4FeO + CO_2$　　$Fe_2O_3 + 3Na_2S = Fe_2S_3 + 3Na_2O$



$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$　　$Na_2S + Fe_2S_3 = 2NaFeS_2$



$Na_2S + FeO = FeS + Na_2O$



$2Na_2S + 2FeS = 2Na_2FeS_2$

硝水中除 Na_2SO_4 外，还有 NaCl 与 $CaSO_4$。为了防止硝水的产生，芒硝与还原剂的组成最好保持稳定，预先充分混合，并保持稳定的热工制度。

在坩埚熔制中，如发现硝水，挖料时切勿带水进入玻璃液内，否则会发生爆炸。有经验的工人常用烧热的耐火砖或红砖，放在玻璃的液面上，吸收硝水，将其除去。

芒硝与纯碱比较有以下的缺点。

1）芒硝的分解温度高，二氧化硅与硫酸钠之间的反应要在较高的温度下进行，而且速度慢，熔制玻璃时需要提高温度，耗热量大，燃料消耗多。

2）芒硝蒸气对耐火材料有强烈的侵蚀作用，未分解的芒硝，在玻璃液面上形成硝水，也加速对耐火材料的侵蚀，并使玻璃产生缺陷。

3）芒硝配合料必须加入还原剂，并在还原气氛下进行熔制。

4）芒硝较纯碱含 Na_2O 量低，往玻璃中引入同样数量的 Na_2O 时，所需芒硝的量比纯碱多 34%，相对地增加了运输和加工储备等生产费用。

用纯碱引入 Na_2O 较芒硝为好。但在纯碱缺乏时，用芒硝引入 Na_2O 也是一个解决办法。由于芒硝除引入 Na_2O 外，还有澄清作用，因而在采用纯碱引入 Na_2O 的同时，也常使用部分芒硝（2%～3%）。芒硝能吸收水分而潮解，应储放在干燥有屋顶的堆场或库内，并且要经常测定其水分。

对于芒硝的质量要求：Na_2SO_4 > 85%，NaCl < 2%，$CaSO_4$ <4%，Fe_2O_3 <0.3%，H_2O<5%。

1.4.4 氢氧化钠

氢氧化钠 NaOH，俗称苛性钠，白色结晶脆性固体，极易吸收空气中的水分和二氧化碳，变为碳酸钠；易溶于水，有腐蚀性。近年来瓶罐玻璃厂常采用 50%的氢氧化钠溶液代替部分纯碱引入一定量的 Na_2O，可以湿润配合料，降低粉尘，防止分层，缩短熔化过程。在粒化配合料中，同时用作黏合剂。

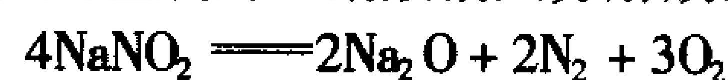
1.4.5 硝酸钠

硝酸钠 $NaNO_3$，又称硝石，我国所用的都是化工产品，分子量 85，相对密度 2.25，含 Na_2O36.5%。硝酸钠是无色或浅黄色六角形的结晶。在湿空气中能吸水潮解，溶解于水。熔点 318℃，加热至 350℃，则分解放出氧。



$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$

继续加热，则生成的亚硝酸钠又分解放出氮和氧。



$4NaNO_2 = 2Na_2O + 2N_2 + 3O_2$

在熔制玻璃等需要氧化气氛的熔制条件时，必须用硝酸钠引入一部分 Na_2O。此外，硝酸钠比纯碱的气体含量高，有时为了调解配合料的气体率，也常用硝酸钠来代替一部分纯碱。

硝酸钠也是澄清剂、脱色剂和氧化剂。硝酸钠一般纯度较高。对它的质量要求：$NaNO_3 > 98\%$，$Fe_2O_3 < 0.01\%$，$NaCl < 1\%$。

硝酸钠应储存在干燥的仓库或密闭箱中。

1.4.6 氧化钾

氧化钾 K_2O，分子量 94.2，相对密度 2.23。也是网络外体氧化物，它在玻璃中的作用与 Na_2O 相似。钾离子（K^+）的半径比钠离子（Na^+）的大，钾玻璃的黏度比钠玻璃大，能降低玻璃的析晶倾向，增加玻璃的透明度和光泽等。K_2O 常引入于高级器皿玻璃、晶质玻璃、光学玻璃和技术玻璃中。由于钾玻璃有较低的表面张力，硬化速度较慢，操作范围较长，在压制有花纹的玻璃制品中，也常引入 K_2O。

引入 K_2O 的原料，主要为钾碱（碳酸钾）和硝酸钾。

（1）钾碱 K_2CO_3

玻璃工业中，采用煅烧碳酸钾，分子量 138.2，理论上含 K_2O 68.2%，CO_2 31.8%。它是白色结晶粉末，相对密度 2.3，在湿空气中极易潮解而溶于水，故必须保存于密闭的容器中。使用前必须测定水分。碳酸钾在玻璃熔制时，K_2O 的挥发损失，可达本身质量的 12%。

对于碳酸钾的要求：$K_2CO_3 > 96\%$，$Na_2O < 0.2\%$，$KCl + K_2SO_4 < 3.5\%$，水不溶物 $< 0.3\%$，水分 $< 3\%$。

（2）硝酸钾

硝酸钾 KNO_3，又称钾硝石，火硝，分子量 101.11，理论上含 K_2O 46.6%。硝酸钾是透明的结晶，相对密度 2.1，易溶于水，在湿空气中不潮解，熔点 334℃，继续加热至 400℃则分解而放出氧。



$$4KNO_3 = 2K_2O + 2N_2 + 5O_2$$

硝酸钾除往玻璃中引入 K_2O 外，也是氧化剂、澄清剂和脱色剂。对硝酸钾的要求 $KNO_3 > 98\%$，$KCl < 1\%$，$Fe_2O_3 < 0.01\%$。

1.4.7 氧化锂

氧化锂 Li_2O，分子量 29.9，Li_2O 也是网络外体氧化物，它在玻璃中的作用比 Na_2O 和 K_2O 特殊。当 O/Si 比小时，主要为断键作用，助熔作用强烈，是强助熔剂。锂的离子半径小于钠钾的离子半径，当 O/Si 比大时，主要为积聚作用。Li_2O 代替 Na_2O 或 K_2O 使玻璃的热胀系数降低，结晶倾向变小，多量 Li_2O 又使结晶倾向增加。在一般玻璃中，引入少量（0.1%～0.5%），可以降低玻璃的熔制温度，提高玻璃的产量和质量。

引入 Li_2O 的原料，主要为碳酸锂和天然的含锂矿物。

碳酸锂 Li_2CO_3，分子量 73.9，含 Li_2O 40.46%，CO_2 59.54%，白色结晶粉末。

天然含锂矿物主要有锂云母（含 Li_2O 6%），透锂长石（含 7%～10%），锂辉石（含 Li_2O 8%）等。其中锂云母（$LiF \cdot KF \cdot AL_2O_3 \cdot 3S_2O_2$）由于容易熔化，适合作为助熔剂使用。

1.4.8 氧化钙

氧化钙 CaO，分子量 56.08，相对密度 3.2～3.4。

CaO 是二价的网络外体氧化物，在玻璃中的主要作用是稳定剂，即增加玻璃的化学稳定性和力学强度，但含量较高时，能使玻璃的结晶倾向增大，而且易使玻璃发脆。在一般玻璃中，CaO 的含量不超过 12.5%。

CaO 在高温时，能降低玻璃的黏度，促进玻璃的熔化和澄清；但当温度降低时，黏度增加得很快，使成形困难。含 CaO 高的玻璃成形后退火要快，否则易于爆裂。

CaO 是通过方解石、石灰石、白垩、沉淀碳酸钙等原料来引入的。

方解石是自然界分布极广的一种沉积岩，外观呈白色、灰色、浅红色或浅黄色，主要化学成分是碳酸钙。纯粹的碳酸钙 $CaCO_3$ 分子量 100，含 CaO 56.08%，CO_2 43.92%。无色透明的菱面体方解石结晶，称为冰州石，应用于制造光学仪器，价值很高。用作玻璃原料的是一般不透明的方解石，硬度 3，相对密度 2.7。粗粒方解石的石灰岩成为石灰石。细粒疏松的方解石的质点与有孔虫软体动物类的方解石屑的白色沉积岩称为白垩（也有人认为白垩是无定型碳酸钙的沉积岩）。石灰石常含有石英、黏土、碳酸镁、氧化铁等杂质，质地软，易于粉碎。

对于方解石、石灰石和白垩的质量要求：$CaO \geq 50\%$；$Fe_2O_3 \leq 0.15\%$。

沉淀碳酸钙是生产氯化钙的副产品，纯度较高，常用于生产高级器皿玻璃，化学玻璃等质量要求较高的玻璃。$CaCO_3$ 的含量要求在 98% 以上。轻质的沉淀碳酸钙体积大，易飞扬并不易均匀混合。

1.4.9 氧化镁

氧化镁 MgO，分子量 40.32。

MgO 在钠钙硅酸盐玻璃中是网络外体氧化物。以 3.5% 以下的掺量，可以使玻璃的硬化速度变慢，改善玻璃的成形性能，还能降低结晶倾向和结晶速度，增加玻璃的高温黏度，提高玻璃的化学稳定性和力学强度。

引入氧化镁的原料有白云石、菱镁矿等。

1）白云石　白云石又叫苦灰石，是碳酸钙和碳酸镁的复盐，分子式为 $CaCO_3 \cdot MgCO_3$，理论上含 MgO 21.9%，CaO 30.4%，CO_2 47.7%。一般为白色或浅灰色，含铁杂质多时，呈黄色或褐色，相对密度 2.8～2.95，硬度 3.5～4。白云石中常见的杂质是石英、方解石和黄铁矿。对白云石的质量要求：$MgO > 20\%$，$CaO < 32\%$，$Fe_2O_3 < 0.15\%$。白云石能吸水，应储存在干燥处。

2）菱镁矿　菱镁矿，亦称菱苦土，为灰白色、淡红色或肉红色。它的主要成分是碳酸镁 $MgCO_3$，分子量 84.39，理论上含 MgO 47.9%，CO_2 52.1%。菱镁矿含 Fe_2O_3 较高，在用白云石引入 MgO 的量不足时，才使用菱镁矿。

1.4.10 氧化钡

氧化钡 BaO，分子量 153.4，相对密度 5.7。

BaO 也是二价的网络外体氧化物。它能增加玻璃的折射率、密度、光泽和化学稳定性；少量的 BaO（0.5%）能增加玻璃的熔化速度，但含量过多时，由于产生 $2BaO + O_2 = 2BaO_2$ 反应，使澄清困难。含 BaO 玻璃吸收辐射线的能力较大，但对耐火材料侵蚀较严重。BaO 常用于高级器皿玻璃、化学仪器、光学玻璃、防辐射玻璃等。瓶罐玻璃中也常加入 0.5%～1% 的 $BaSO_4$，作为助熔剂和澄清剂。

BaO 是由硫酸钡和碳酸钡来引入的。

1）硫酸钡　硫酸钡 $BaSO_4$，分子量 233.4，相对密度 4.5～4.6，白色结晶。天然的硫酸钡矿物称为重晶石，含有石英、黏土、铁的化合物等。

对硫酸钡的要求：$BaSO_4 > 95\%$，$SiO_2 < 1.5\%$，$Fe_2O_3 < 0.5\%$。

2）碳酸钡　碳酸钡 $BaCO_3$，分子量 197.4，相对密度 4.4。它是无色的细微六角形结晶，天然的称毒重石。

对碳酸钡的要求：$BaCO_3 > 97\%$，$Fe_2O_3 < 0.1\%$，酸不溶物 $< 3\%$。

在制造光学玻璃时，有时用硝酸钡 $Ba(NO_3)_2$，或氢氧

化钡 Ba $(OH)_2$ 来引入 BaO。含钡原料都有毒性，使用时应当注意。

1.4.11 氧化锌

氧化锌 ZnO，分子量 81.4，相对密度 5.6。

ZnO 是中间体氧化物，在一般情况下，以锌氧八面体 [ZnO_6] 作为网络外体氧化物，当玻璃中的游离氧足够时，可以形成锌氧四面体 [ZnO_4] 而进入玻璃的结构网络，使玻璃的结构更趋稳定。ZnO 能降低玻璃的热膨胀系数，提高玻璃的化学稳定性和热稳定性、折射率。在氟乳浊玻璃中，ZnO 能增加乳白度和光泽。在硒镉着色的玻璃中，ZnO 能阻止硒的大量挥发，并有利于显色。在铅玻璃中加入 2% ~ 5%的 ZnO，可以消除其主要缺陷——条纹。一般玻璃中含 ZnO 不超过 5% ~ 6%，用量过多时会使玻璃易于析晶。

ZnO 主要用于光学玻璃、化学仪器玻璃、药用玻璃、高级器皿玻璃、微晶玻璃、低熔点玻璃、乳白玻璃和硒与硫化镉着色的玻璃中。

引入 ZnO 的原料为锌氧粉和菱锌矿。

1) 锌氧粉 锌氧粉即氧化锌 ZnO，也称锌白，是白色粉末。氧化锌一般纯度较高，要求 ZnO > 96%，并不应含铅、铜、铁等化合物的杂质。锌氧粉颗粒较细，在配制时易结团块，使配合料不易混合均匀。对 ZnO 的要求：ZnO > 96%，水溶性盐 < 1.5%，水分 < 0.1%，盐酸不溶物 < 0.25%。

2) 菱锌矿 菱锌矿的主要成分是碳酸锌 $ZnCO_3$，理论上含 ZnO 64.9%，CO_2 35.1%，常含有 SiO_2 等杂质，原矿精选后，可以直接使用。

1.4.12 氧化铅

氧化铅 PbO，分子量 223.0，相对密度 9.3 ~ 9.5。

PbO 是中间体氧化物，在一般情况下为网络外体，当 PbO 含量高时，铅离子 (Pb^{2+}) 容易极化变形，或降低其配位数而居于玻璃的结构网中。PbO 能增加玻璃的相对密度，提高玻璃的折射率，使玻璃具有特殊的光泽，良好的电性能。铅玻璃的高温黏度小，熔制温度低，易于澄清。铅玻璃的硬度小，便于研磨抛光。在熔制时，必须在氧化条件下进行，否则 PbO 容易还原变为金属铅，使玻璃发黑或变灰，而且金属铅沉积在坩埚底部易使坩埚穿孔。为此，在配合料中必须加入一定量的硝酸盐原料作为氧化剂。铅玻璃对耐火材料的侵蚀比较严重，需要高质量的耐火材料。铅玻璃的化学稳定性较差，但吸收辐射线的能力很大。

PbO 主要用于生产光学玻璃、晶质器皿玻璃、灯泡芯柱玻璃、X 射线防护与防辐射玻璃、人造宝石等。

引入 PbO 的主要原料为铅丹和密陀僧。

1) 铅丹 铅丹（四氧化三铅 Pb_3O_4）是橙红色粉末，又称红丹，分子量 685.6，相对密度 9.07，理论上含 PbO 97.7%，O_2 2.3%。加热至 550℃以上则分解出氧。



$$2Pb_3O_4 = 6PbO + O_2$$

铅丹中常含有 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 以及 Pb、Cu 等杂质。对铅丹的要求：Pb_3O_4 > 95%，Fe_2O_3 < 0.03%，SiO_2 < 0.3%。铅易被还原必须在氧化气氛中熔制。

2) 密陀僧 密陀僧又称黄丹，即一氧化铅 PbO，它是黄色粉末，分子量 223，相对密度 9.3 ~ 9.4，常含有 Pb 等杂质且易被还原。玻璃工业中常用红丹。

红丹和黄丹都是有毒原料，使用时应当注意。

3) 硅酸铅 硅酸铅 $PbO \cdot SiO_2$，黄色颗粒，系氧化铅与石英砂混合熔融制成，含 PbO 约 85%，SiO_2 15%。硅酸铅的优点是粉尘小、杂质少，还原倾向小，在配合料中不易结团，挥发损失少，易于熔制等。

1.4.13 氧化铍

氧化铍 BeO，分子量 25.01，是中间体氧化物。在游离氧足够时，能以铍氧四面体 [BeO_4]，参加结构网络。[BeO_4] 带有电荷，彼此不能直接连接。BeO 能显著地降低玻璃的热膨胀系数，提高热稳定性及化学稳定性，增加 X 射线和紫外线的透过率，并能提高折射率和硬度。用于制造照明技术玻璃、射线管透射窗、透紫外线玻璃等。

引入氧化铍的主要原料有：氧化铍，不溶于水的白色粉末；碳酸铍 $BeCO_3$，不溶于水的白色粉末，含 BeO36.25%；绿柱石 $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$，是绿色结晶的天然矿物，含 BeO13.94%。

铍化合物均有毒性，使用时应当注意。

1.4.14 氧化锶

氧化锶 SrO，分子量 103.63，是网络外体氧化物，对于玻璃的作用介于 CaO 和 BaO 之间。SrO 能吸收软 X 射线，用于制造电视显像管的面板。

引入氧化锶的原料有：碳酸锶 $SrCO_3$，白色结晶，含 SrO70.2%，天然的菱锶矿，主要成分是 $SrCO_3$；天青石 $SrSO_4$，浅蓝色斜方形结晶或无定形的纤维状，含 SrO56.4%；

1.4.15 氧化镉

氧化镉 CdO，分子量 128.41，是中间体氧化物。CdO 能增加玻璃中 La_2O_3、ThO_2 含量，提高玻璃的折射率，并使玻璃易熔，主要用于生产高折射低色散的光学玻璃。

引入氧化镉的原料有：氧化镉 CdO 褐色粉末；氢氧化镉 Cd $(OH)_2$，白色粉末，加热即分解为 CdO 与 H_2O。镉化合物有毒。

1.4.16 二氧化锗

二氧化锗 GeO_2，分子量 104.6，为白色粉末，是玻璃形成氧化物，以锗氧四面体 [GeO_4] 为结构组元。GeO_2 能提高玻璃的折射率，色散和密度。锗酸盐玻璃比硅酸盐玻璃的熔融温度低，化学稳定性差。以 GeO_2 代 SiO_2 可以提高玻璃的低温黏度，但降低高温黏度。GeO_2 用于制造高折射率的光学玻璃。

1.4.17 二氧化钛

二氧化钛 TiO_2，分子量 79.9，是中间体氧化物。在硅酸盐玻璃中，一部分 TiO_2 以钛氧四面体 [TiO_4] 进入结构网中，一部分以八面体处于结构网外。TiO_2 可以提高玻璃的折射率和化学稳定性，增加吸收 X 射线和紫外线的能力。在含有 Al_2O_3、B_2O_3、MgO 的硅酸盐玻璃中，TiO_2 在低温时容易失透。TiO_2 用以制造高折射率的光学玻璃，吸收 X 射线和紫外线的防护玻璃，和作为铝硅酸盐微晶玻璃的晶核剂。

在已形成的硅酸盐玻璃中，钛离子 (Ti^{4+}) 在熔体中扩散缓慢，可用作乳浊搪瓷的研磨添加物。

引入二氧化钛的原料，主要是由钛铁矿和金红石制取的二氧化钛，为白色粉末，其颗粒度应比一般油漆用的钛白粉的颗粒度大。

1.4.18 二氧化锆

二氧化锆 ZrO_2，分子量 123.22，是中间体氧化物。ZrO_2 能提高玻璃的黏度、硬度、弹性、折射率、化学稳定性，降低玻璃的热膨胀系数。含 ZrO_2 的玻璃，比较难熔，含量超过 5%时，易析晶。ZrO_2 用于制造良好化学稳定性和热稳定性的玻璃特别是耐碱的玻璃，以及高折射率的光学玻璃；也用作微晶玻璃的晶核剂和优质耐火材料的原料。

引入 ZrO_2 的原料为斜锆石和锆英石。

斜锆石，即二氧化锆。

锆英石 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 是含 ZrO_2 的硅酸盐，含 ZrO_2 67.23%，SiO_2 32.77%。系无色结晶，有时带有黄、棕、红、紫等色，常含 Al_2O_3、CaO 以及稀土元素化合物等杂质。

1.4.19 澄清剂

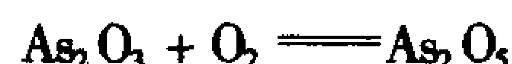
往玻璃配合料或玻璃熔体中，加入一种高温时本身能气化或分解放出气体，以促进排出玻璃中气泡的物质，称为澄清剂。

常用的澄清剂由白砒、三氧化二锑、硝酸盐、硫酸盐、氟化物、氯化物、氧化铈、铵盐等。

1）白砒 白砒即三氧化二砷 As_2O_3，分子量 197.8，相对密度 3.7～4，一般为白色结晶粉末或为无定形的玻璃状物质。白砒是极毒的原料，0.06 g 即能致人死命。在使用时要特别注意，并由专人负责管理。

白砒的熔块用于坩埚炉熔制，由于它的相对密度大于玻璃液的相对密度，白砒沉于坩埚，并立即升华变为蒸气，吸附玻璃中的小气泡上升排除到玻璃熔体外面。由于其剧毒性，其蒸气应立即排除到室外。

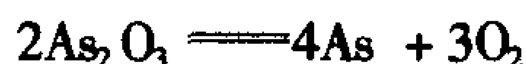
现在单独使用熔融白砒作澄清剂的已经很少，主要是以粉状白砒与硝酸盐共同使用。在配合料中加入的白砒低温时与硝酸盐分解放出的氧形成五氧化二砷，五氧化二砷在高温时又分解放出氧，进入到玻璃的气泡中，降低气泡中气体的分压，使之继续吸收气体体积增大而排除到玻璃液外，促进了玻璃液的澄清。



$$As_2O_3 + O_2 = As_2O_5$$

白砒的用量一般为配合料量的 0.2%～0.6%，硝酸盐的引入量为白砒用量的 4～8 倍。一般为配合料量的 1.5%～5%。在铅玻璃中白砒的用量可达配合料量的 1.0%。

用白砒作澄清剂时，有一部分转入到玻璃体内，以 As_2O_3 和 As_2O_5 的形式残存下来。在灯工加工时，易被还原焰还原成为游离砷，使玻璃变成黑色。灯工用玻璃最好不用或少用白砒。



$$2As_2O_3 = 4As + 3O_2$$

2）三氧化二锑 三氧化二锑 Sb_2O_3，分子量 291.5，相对密度 5.1，白色结晶粉末，它的澄清作用与白砒相似，必须与硝酸盐共同使用，才能达到良好的澄清效果。三氧化二锑的优点是毒性小，由五价锑转变为三价锑的温度较白砒低。

在熔制铅玻璃时，由于铅玻璃的相对密度大，熔制温度低，常采用三氧化二锑作澄清剂。在钠钙硅酸盐玻璃中用 0.2%的 Sb_2O_3 和 0.4% As_2O_3 作澄清剂，澄清效果较好，而且可以防止二次小气泡的产生。Sb_2O_3 与 As_2O_3 共同使用时，如用量较大，由于溶解度小，以及形成砷酸盐或锑酸盐的结晶，造成玻璃乳化。

三氧化二锑的用量可以比三氧化二砷稍多。在平板玻璃中用量可达 1%。

3）硝酸盐 硝酸盐主要是硝酸钠、硝酸钾、硝酸钡。硝酸钡 $Ba(NO_3)_2$，分子量 261.4，相对密度 3.3，为无色透明结晶。由于硝酸钡分解温度较高，比硝酸钠和硝酸钾澄清效果好，常用于含钡的光学玻璃中。单独以硝酸盐为澄清剂时，其用量以硝酸钠为例，在钠-钙-硅酸盐玻璃中为配合料的 3%～4%，在硼－硅硅酸盐玻璃中为 1%～2%，在铅玻璃中一般为 4%～6%。

4）硫酸盐 硫酸盐，主要原料为硫酸钠、硫酸钡、硫酸钙。硫酸盐的分解温度较高，是高温的澄清剂。硫酸钠常用于瓶罐玻璃及一般钠-钙硅酸盐工业玻璃中，其用量为配合料的 1%～1.5%。硫酸钡也常应用于日用玻璃，特别是棕色瓶罐玻璃中，其用量为引入玻璃中 Na_2O 含量的 0.5%，常与氟化物共用（氟化物的用量为引入 0.5%的氟）。硫酸钙即石膏，用于高铝、低碱或无碱玻璃中。其用量为引入玻璃中 CaO 含量的 0.5%，常与引入 2%～4%氟的氟化物共用。

5）氟化物 氟化物主要是萤石（氟化钙）CaF_2，硅氟化钠 Na_2SiF_6。萤石是天然矿石，分子量 78.08，相对密度 2.9～3.2，是白、绿、蓝、紫等各种颜色的透明状岩石，对萤石的质量要求是成分稳定，$CaF_2 > 80\%$，$Fe_2O_3 < 0.3\%$。萤石作为澄清剂的用量，一般按引人配合料中 0.5%的氟计算。

硅氟化钠分子量 188.08，相对密度 2.7，是化工产品，为黄白色粉末，有毒。一般用量为 Na_2O 含量的 0.4%～0.6%。

氟化物也是助熔剂和乳浊剂。

6）食盐 食盐在高温时气化挥发，促进玻璃澄清。一般使用量为配合料的 1.3%～3.5%，过多则使玻璃乳化。适用于以硫着色的棕黄色玻璃和硼硅酸盐玻璃。

7）二氧化铈 稀土元素氧化物部分用作澄清剂时，应与硝酸盐共用。二氧化铈的用量为配合料量的 0.3%～0.5%，超过 0.7%会引起气泡。

8）铵盐 用作澄清剂的铵盐主要有以下几种。

① 硫酸钠 $(NH_4)_2SO_4$，分子量 132.5，相对密度 1.53，白色结晶粉末。适宜的加入量为配合料质量的 0.5%～1%，它可以与氯化钠和氟化物共用。对于低碱玻璃较为有效。

② 硝酸铵 NH_4NO_3 分子量 80.05，相对密度 1.53，加入量为配合料的 0.25%。

③ 氯化铵 (NH_4Cl) 分子量 53.5，相对密度 1.53，加入量为配合料的 0.25%。

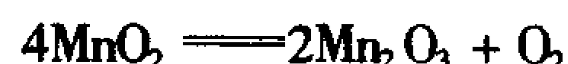
1.4.20 着色剂

使玻璃着色的物质，称为玻璃的着色剂。着色剂的作用，是使玻璃对光线产生选择性吸收，显出一定的颜色。根据着色剂在玻璃中呈现的状态不同，分为离子着色剂、胶态着色剂和硫硒化物着色剂三类。

（1）离子着色剂

1）锰化合物 常用的有二氧化锰 MnO_2，分子量 86.93，为黑色粉末；氧化锰 (Mn_2O_3)，分子量 157.88，系棕黑色粉末；高锰酸钾 $(KMnO_4)$，分子量 158.04，系灰紫色结晶。

锰化合物能将玻璃着成紫色，通常是用二氧化锰或高锰酸钾引入的。在熔制过程中二氧化锰和高锰酸钾都能分解为氧化锰和氧。玻璃系由氧化锰而着色。



$$4MnO_2 = 2Mn_2O_3 + O_2$$



$$2KMnO_4 = K_2O_3 + Mn_2O_3 + 2O_2$$

氧化锰能分解成一氧化锰（MnO）和氧，其着色作用是不稳定的，必须保持氧化气氛和稳定的熔剂温度，配合料中的碎玻璃量也要保持恒定。氧化锰与铁共用，可以获得橙黄色到暗红紫色的玻璃。与重铬酸盐共用，可以制成黑色玻璃。

为了制得鲜明的紫色玻璃，锰化合物的用量一般为配合料的 3%～5%。

2）钴化合物 钴化合物有一氧化钴 CoO，分子量 165.88，为绿色粉末。三氧化二钴 Co_2O_3，分子量 347.76，系暗棕色或黑色粉末（为 CoO 和 Co_2O_3 的混合物）。所有钴的化合物，在熔制时都转变为一氧化钴。

氧化钴是比较稳定的强着色剂，它使玻璃能获得略带红色的蓝色，不受气氛影响。往玻璃中加入 0.002%的一氧化钴，就可使玻璃获得浅蓝色，加入 0.1%的一氧化钴，可以获得明亮的蓝色。

钴化合物与铜化合物和铬化合物共同使用，可以制得色调匀和的蓝色、蓝绿色和绿色玻璃。与锰化合物共同使用，可以制得深红色、紫色和黑色的玻璃。

表 5.2-1 给出了几种着色剂的着色情况。

表 5.2-1 几种着色剂的着色情况

着色剂	在氧化条件下产生的颜色	在还原条件下产生的颜色
硫化镉	无	黄色
硫化镉与硒	无	黄色橙色至红色(加热显色)
氧化钴	蓝色带紫色	蓝色带紫色

续表 5.2-1

着色剂	在氧化条件下产生的颜色	在还原条件下产生的颜色
氧化铜	蓝绿色	蓝绿色
氧化亚铜	绿蓝色	红色（加热显色）
氧化铈与氧化钛	黄色	黄色
氧化铬	黄绿色	翠绿色
金	红色（加热显色）	
氧化铁	黄绿色	蓝绿色
氧化锰	紫色	无
氧化钕	紫色	紫色
氧化镍	紫红色（钾玻璃） 棕色（钠玻璃）	紫红色（钾玻璃） 棕色（钠玻璃）
硒	挥发	紫色
硫	无色	黄至琥珀色
铀	黄色带有绿色荧光	带有荧光的绿色

3）镍化合物　主要有一氧化镍 NiO，分子量 74.7，为绿色粉末。氢氧化镍 Ni（OH）$_2$，分子量 92.71，为绿色粉末。氧化镍（Ni_2O_3），分子量 165.38，为黑色粉末。常用的为氧化镍。

镍化合物在熔制中均转变为一氧化镍，能使钾-钙玻璃着色成浅红紫色，钠-钙玻璃着色成紫色（有生成棕色的倾向）。

4）铜化合物　常用的有硫酸铜，分子量 249.54，为蓝绿色结晶。氧化铜（CuO），分子量 79.54，黑色粉末。氧化亚铜（Cu_2O），分子量 143.08，红色结晶粉末。

在氧化条件下加入 1%～2%的 CuO，能使钠钙玻璃着成青色，CuO 与 Cr_2O_3 或 Fe_2O_3 共用，可制得绿色玻璃。Cu_2O 与 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的用量可按 CuO 的用量进行计算。

5）铬化合物　主要有重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$，分子量 294.22，黄绿色结晶。重铬酸钠 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$，分子量 298，橙红色结晶。铬酸钾 K_2CrO_4，分子量 194.21，黄色结晶。铬酸钠 $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$，分子量 342.19，黄色结晶。

铬酸盐在熔制过程中分解成为氧化铬（Cr_2O_3），在还原条件下使玻璃着成绿色，在氧化条件下，因同时存在有高价铬氧化物（CrO_3），使玻璃着成黄绿色，在强氧化条件下 CrO_3 数量增多玻璃成为淡黄色至无色。

铬化合物的用量以氧化铬计为配合料的 0.2%～1%，在钠-钙硅酸盐玻璃中加入量为配合料的 0.45%。在氧化条件下，氧化铬与氧化铜共同使用，可制得纯绿色玻璃。

近年来常用铬矿渣作为绿色瓶罐玻璃的着色剂，它是用铬铁矿制铬酸盐后的残渣，化学组成为 SiO_2 13%～18%，Al_2O_3 3%～5%，Fe_2O_3 6%～8%，CaO 23%～25%，MgO 21%～26%，Cr_2O_3 3.5%～5%。

6）钒化合物　通常用三氧化二钒 V_2O_3，分子量 149.9。五氧化二钒 V_2O_5，分子量 181.9。钒的氧化物能使玻璃着成黄色（V^{5+}）～黄绿色（V^{3+}），蓝色（V^{4+}）。在硅酸盐玻璃中很少能保持 V_2O_5 或 VO_2，最后常分解成 V_2O_3，使玻璃呈黄绿色，但不如铬的氧化物着色能力强。钒氧化物用以制造吸收紫外线和红外线玻璃，如护目镜等。在强氧化条件下，用量为配合料的 3%～5%。

7）铁化合物　氧化亚铁 FeO，分子量 71.85，黑色粉末。能将玻璃着成蓝绿色，氧化铁 Fe_2O_3，分子量 159.7，红褐色粉末，能将玻璃着成黄色。氧化铁与锰的化合物，或与硫及煤粉共同使用，使玻璃着成琥珀色。

8）硫　原子量 32.07，是黄色结晶，在一般玻璃中，硫不会以单体存在，主要是形成硫化物（硫铁化钠和硫化铁）使玻璃着成棕色或黄色。硫必须与还原剂，如煤粉或其他含碳物质共同使用。在一般瓶罐玻璃中，硫常用硫酸钡引入，它的用量为配合料的 0.02%～0.17%，煤粉的加入量与硫酸钡的加入量大体相等。至于氧化铁因其需要量极少（0.001 9%）就可着色，一般原料中均含有一定数量，故不必另加。

9）铀化合物　常用三氧化铀 VO_3，分子量 286.87，棕黄色粉末。铀酸钠 $Na_3U_2O_7$，分子量 348.06，橙黄色粉末。铀的氧化物将玻璃看成带荧光的黄绿色或荧光绿色。用量为配合料的 0.5%～2%。

（2）胶态着色剂

1）金化合物　常用的是氯化金 $AuCl_3$。一般是将纯金用王水溶解制成 $AuCl_3$ 溶液，再将溶液加水稀释使用。

金红玻璃必须经过加热显色才能得到最后的颜色。为了使金的胶态粒子均匀分布，常在配合料中加入 0.2%～2%的二氧化锡，使金发生分散作用。

在配合料中加入 0.01%金，就可以制得玫瑰色的玻璃。在无铅玻璃中，加入 0.02%～0.03%的金，可制得红宝石玻璃。在铅玻璃中，则只需加入 0.015%～0.02%的金，就可得同样颜色的金红玻璃。

2）银化合物　通常采用硝酸银 $AgNO_3$，分子量 169.89，是无色结晶。硝酸银在熔制时能析出银的胶体粒子，加热显色后使玻璃着成黄色。配合料中加入二氧化锡可以改善银黄的着色。银黄玻璃中着色剂的用量，以银计一般为配合料量的 0.06%～0.2%。

3）铜化合物　主要使用氧化亚铜 Cu_2O，也可以使用硫酸铜 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$。

胶体铜的微粒使玻璃着成红色。它的着色能力很强。加入配合料量 0.15%的氧化亚铜，就足以制得红色的玻璃。考虑到 Cu_2O 不能完全转变为胶体粒子，故一般使用量为配合料量的 1.5%～5%之间。

熔制铜红玻璃时，必须在配合料中加入还原剂，多采用金属锡、氧化亚锡 SnO、氯化亚锡 $SnCl_2$ 与酒石酸钾 $KH_5C_4O_6$。

（3）硫硒化合物着色剂

1）硒与硫化镉　单体硒的胶体粒子，使玻璃着成玫瑰红色。硒与硫化镉共同可以制成由黄色到红色的玻璃。

硫化镉 CdS，分子量 144.48，黄色粉末。单独用硫化镉，可以使玻璃着成淡黄色，加硒后，可以获得纯正的黄色。

硒与硫化镉共同使用，形成硫化镉与硒化镉的固熔体（$CdS \cdot nCdSe$），使玻璃着成黄到红色。100%的 CdS 制成黄色玻璃，CdSe 含量逐渐增高变为橙色而至红色。

硒与硫化镉的用量：硒为配合料的 0.6%～1%，硫化镉为配合料量的 1.5%～2.5%，加入 CdS 过多，玻璃容易产生乳化。

2）锑化合物　往钠-钙玻璃中加入三氧化二锑，硫和煤粉，在熔制过程中生成硫化钠，经过加热显色，硫化钠与三氧化二锑形成硫化锑的胶体微粒，使玻璃着成红色。



$$3Na_2S + Sb_2O_3 = Sb_2S_3 + 3Na_2O$$

锑红玻璃也可以直接使用硫化锑和碳。锑红玻璃中着色剂的用量：三氧化二锑为配合料量的 0.1%～3%，硫为 0.15%～1.5%，碳为 0.5%～1.5%。使用 Sb_2S_3 时，为 2%的 Sb_2S_3，0.75%的碳。

1.4.21 脱色剂

对于无色玻璃来说，应当有良好的透明度。由于玻璃原料中含有铁、铬、钛、钒等化合物和有机物的有害杂质，在玻璃熔制时，从耐火材料中，有时从操作工具上也有熔于玻璃中的铁质，都可以使玻璃着出不希望的颜色。消除这种颜色的最经济的方法是在配合料中加入脱色剂。

脱色剂按其作用，主要分化学脱色剂和物理脱色剂两种。

（1）化学脱色剂

化学脱色剂是借助于脱色剂的氧化作用，使玻璃被有机物沾染的黄色消除，以及使着色能力强的低价铁氧化物变成为着色能力较弱的三价铁氧化物（一般认为 Fe_2O_3 着色能力比 FeO 低 10 倍），以便使用物理脱色法进一步使颜色中和，接近于无色，使玻璃的透光度增加。

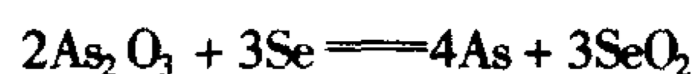
常用的化学脱色剂有硝酸钠、硝酸钾、硝酸钡、白砒、三氧化二锑、氧化铈等。

1）硝酸钠和硝酸钾硝酸钠的分解温度为 350℃，硝酸钾的分解温度 400℃。由于它们的分解温度低，必须与白砒和三氧化二锑共用，脱色效果才好。

2）白砒和三氧化二锑它们的脱色作用也是氧化作用。它们还能消除用硒和氧化锰脱色时，引用量过多而形成的淡红色。



$$As_2O_3 + 6FeO = 3Fe_2O_3 + 2As$$



$$2As_2O_3 + 3Se = 4As + 3SeO_2$$



$$2Mn_2O_3 + As_2O_3 = 4MnO + As_2O_5$$

3）二氧化铈　用作脱色剂时能保证最好的脱色，其脱色作用基于在玻璃熔制的温度下分解放出氧，通常与硝酸盐共同使用。

4）卤素化合物　如萤石、硅氟化钠、冰晶粉以及氯化钠。他们的作用是形成挥发性的 FeF_3 或 $FeCl_3$ 或成为无色的氟铁化钠 Na_3FeF_6。

化学脱色剂的用量与玻璃中铁的含量、玻璃的组成和熔制温度，以及熔炉气氛等都有关系。通常硝酸钠的用量为配合料的 1% ~ 1.5%，AS_2O_3 为 0.3% ~ 0.5%，$Sb_2O_3$0.3% ~ 0.4%。氧化铈与硝酸盐共用时，CeO_2 为配合料的 0.15% ~ 0.4%，硝酸钠为 0.5% ~ 1.2%，氟化合物的用量为配合料的 0.5% ~ 1%。

（2）物理脱色剂

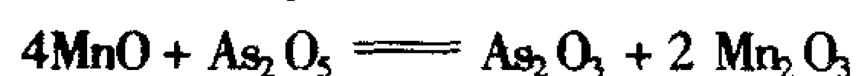
物理脱色剂是往玻璃中加入一定数量的能产生互补色的着色剂，使玻璃由于 FeO、Fe_2O_3、Cr_2O_3、TiO_2 所产生的黄绿色到蓝绿色得到互补。物理脱色常常不是使用一种着色剂而是选择适当比例的两种着色剂。物理脱色剂可能使玻璃的色调消除，但却使玻璃的光吸收增加，即使玻璃的透明度降低。物理脱色法常与化学脱色法结合使用。

物理脱色剂有二氧化锰、硒、氧化钴、氧化钕、氧化镍等。

1）二氧化锰　使玻璃着成紫色与玻璃中的浅绿色互补，同时 MnO_2 能分解放出氧，也起化学脱色作用。

MnO_2 的脱色不够稳定，常会受到熔制温度及熔炉气氛的影响。由于 MnO_2 一般纯度不高，常采用高锰酸钾来代替，现在基本上已不使用。

用 MnO_2 脱色的玻璃，特别是与 As_2O_3 一起使用时，在长期的阳光照射下，会发生由无色变为紫红色的晒红现象。这是由于在紫外线的作用下，玻璃中残存的 MnO 被 AS_2O_5 或 Fe_2O_3 氧化成为 Mn_2O_3 的结果。



$$4MnO + As_2O_5 = As_2O_3 + 2Mn_2O_3$$

2）硒　使玻璃呈浅玫瑰色、与浅绿色中和，常受到温度及熔炉气氛的影响。

3）氧化钴（CoO）　使玻璃着成蓝色。与玻璃的浅黄色中和，CoO 的脱色作用比较稳定。

4）氧化镍　使钾-钙玻璃着成灰紫红色，钠-钙玻璃着成灰紫色。与绿色中和后，玻璃产生灰色。在铅玻璃中因含铁极少，能着成洁净的紫色，故铅玻璃中用一氧化镍做脱色剂较好。一氧化镍受温度的作用及熔窑气氛的影响小。

在钾、钠－钙硅酸盐玻璃中，经常同时使用硒与氧化钴进行物理脱色。在铅玻璃中，由于硒能使铅玻璃着成黄色而不能中和绿色，所以常常不用。

5）氧化钕（Nd_2O_3）　氧化钕着成的淡紫红色与铁着成的蓝绿色互补。

物理脱色剂的用量和化学脱色剂相同，与玻璃中的铁含量、玻璃的组成、玻璃的熔制温度以及熔炉气氛等都有关系。必须经常检验，调整。一般来说，当玻璃中含铁量为 0.02% ~ 0.04% 时，如果没有引人三氧化二砷或三氧化二锑，硒的引人量为 0.5 g（100 kg 玻璃中）。当引人 As_2O_3 时，硒的引人量应增加到 3 ~ 4 g（100 kg 玻璃中），钴的引人量为 0.05 ~ 0.2 g（100 kg 玻璃中）。氧化亚镍在铅晶质玻璃中的用量大约为 0.3 ~ 0.7 g（100 kg 玻璃中）。氧化钕的用量为 1 000 份砂中 2 ~ 5 份（质量）。

硒用量过多的玻璃，在退火过程中，会出现玫瑰红色，这也是由于无色的氧化硒与玻璃中的 As_2O_3 或 Sb_2O_3 反应，又形成着色元素硒。



$$Sb_2O_3 + 2SeO = Sb_2O_5 + 2Se$$

如发现这种情况，应当减少硒的用量。

称量硒或氧化钴等物理脱色剂时，必须准确到 0.01 g，为了便于称量，常将硒氧化钴预先稀释，就是先与一定量的干燥，过筛的纯碱或石英砂，或萤石等均匀混合，作为脱色剂混合物。例如 1:99 即 1 g 脱色剂与 99 g 稀释剂混合，即 10 g 混合物，相当于 0.1 g 着色剂。也可以用 1:20 或 1:30，1:50 等比例来进行稀释。

玻璃中的含铁量超过 0.1% 时，不能使用脱色方法制得无色玻璃。据某些玻璃厂的经验，如含氧化铁超过 0.06% 时，则玻璃脱色后呈现灰色，脱色效果不好。

1.4.22 乳浊剂

使玻璃产生不透明的乳白色的物质，称为乳浊剂。当熔融玻璃的温度降低时，乳浊剂析出大小为 10 ~ 100 nm 的结晶或无定形的微粒，与周围玻璃的折射率不同，并由于反射和衍射作用，使光线产生散射，从而使玻璃产生不透明的乳浊状态。玻璃的乳浊程度与乳浊剂的种类、浓度（用量）、玻璃的组成、熔制温度等有关。

常用的乳浊剂有氟化物、磷酸盐、氧化锡、氧化锑、氧化砷等。

1）氟化合物　氟化合物是最常用的乳浊剂。在氟化合物乳浊玻璃中，存在着 NaF、CaF_2 以及 AlF_3 的结晶微粒。常用的有冰晶石、硅氟化钠、氟化钙等。

冰晶石，3NaF·AlF_3，分子量 209.97，白色结晶粉末，有天然的和人造的两种，天然的常含有大量的 SiO_2 和 Fe_2O_3。

硅氟化钠，Na_2SiF_6，分子量 188.08，白色粉末，使用时必须引人含 Al_2O_3 原料，如黏土和长石等。

萤石，CaF_2，分子量 78.08，使用时也必须与含 Al_2O_3 原料共同引人。

氟化物作为乳浊剂时，其用量一般按引入玻璃中 3% ~ 7% 的氟计算。

2）磷酸盐　磷酸盐乳浊剂比氟化物具有较大的结晶倾向，往玻璃中添加 Al_2O_3、ZnO 和 B_2O_3 对防止析出大颗粒的结晶是有利的。常用的有磷酸钙、骨灰和磷酸二氢胺等。

磷酸钙，$Ca_3(PO_4)_2$，分子量310.9，白色粉末。

骨灰，含67%～85%的$Ca_3(PO_4)_2$，2%～3%的$Mg_3(PO_4)_2$，10%左右的$CaCO_3$和少量的CaF_2。

磷酸二氢铵，$NH_4H_2PO_4$，分子量115.9。

磷酸盐的用量：引入玻璃中4%的P_2O_5时，可以制得适当弱的乳浊玻璃，能适合于吹制2～5 mm厚的制品；引入7%～8%的P_2O_5时能产生强烈的乳浊玻璃。

3）锡化合物　锡化合物主要有氧化锡，SnO_2，分子量150.7，白色粉末。二氯化锡，$SnCl_2$，分子量189.6，白色粉末。SnO_2呈分散的悬浮微粒而使玻璃乳浊，其用量为5%左右。$SnCl_2$在熔制中也变为SnO_2。

4）氧化砷和氧化锑　氧化砷和氧化锑可以用作铅玻璃的乳浊剂，它们的用量为配合料的7%～12%。

1.4.23 助熔剂（加速剂）

能促使玻璃熔制过程加速的原料称为助熔剂或加速剂。有效的助熔剂为氟化合物、硼化合物、钡化合物和硝酸盐等。

1）氟化合物　氟化合物能加速玻璃形成的反应，降低玻璃液的黏度和表面张力，促进玻璃液的澄清和均化；也可以将有害杂质的Fe_2O_3和FeO变为FeF_3挥发排除或生成无色的Na_3FeF_6，增加玻璃液的透热性。常用的氟化合物有萤石、硅氟化钠等。往玻璃中引入0.5%～1%的氟，可以提高熔制速度15%～16%。由于氟化合物挥发后污染大气，已不宜使用。

2）硼化合物　硼化合物主要是硼砂和硼酸，引入1.5%的B_2O_3能提高熔制速度15%～16%，与氟化合物共同使用效果更好。

3）硝酸盐　硝酸盐可以和SiO_2形成低共熔物，同时还有氧化、澄清作用，反而加速了玻璃的熔制。一般引入量相当于Na_2O或K_2O的10%～15%。

4）钡化合物　钡化合物主要是碳酸钡（$BaCO_3$）和硫酸钡（$BaSO_4$），引入量为0.25%～0.5%时，能提高熔制速度10%～15%。

1.4.24 氧化与还原剂

在玻璃熔制时，能分解放出氧的原料，称为氧化剂；反之，能夺取氧的原料，称为还原剂。它们能给出氧化性或还原性的熔制条件。常用的氧化剂有硝酸盐、三氧化二砷、氧化铈等。常用的还原剂有碳（煤粉、焦炭粉、木炭、木屑）、酒石酸（$KHC_4H_4O_6$）、锡粉及化合物（氧化亚锡、二氯化锡）、金属锑粉、金属铝粉等。

1.4.25 稀土元素氧化物

由于稀土元素氧化物价格较贵，在玻璃工业中，应用还不广泛，仅应用于制造光学玻璃、特殊技术玻璃与高级艺术玻璃制品。主要有以下一些氧化物。

1）氧化镧　氧化镧La_2O_3，分子量325.84，白色粉末。La_2O_3增加玻璃的抗水性，提高折射率和降低色散，用于制造高折射率低色散的光学玻璃。

2）二氧化铈　二氧化铈CeO_2，分子量172，柠檬黄色粉末。CeO_2能提高玻璃吸收紫外线的能力，含CeO_2的玻璃在强辐射线照射下不变色。在玻璃的熔制温度下，CeO_2能分解放出氧，是一种强氧化剂。



$$4CeO_2 = 2Ce_2O + 3O_2$$

Ce_2O与TiO_2共同能使玻璃着色成金黄色。Ce_2O用作玻璃的着色剂、脱色剂、澄清剂，以及制造吸收紫外线的眼镜玻璃、X射线管、防辐射玻璃。还可以用作光学玻璃的抛光剂。

3）氧化钕　氧化钕Nd_2O_3，分子量336.54，蓝色结晶粉末，使玻璃着成玫瑰色并有双色现象（在人工照明下，会发生由玫瑰蓝到玫瑰红的变色），在钾、铅玻璃中，着色作用最强。Nd_2O_3与硒共用，可制得美丽的紫红色玻璃。

氧化钕用作玻璃的着色剂、脱色剂，用以制造眼镜玻璃、激光玻璃、艺术玻璃等。

4）氧化镨　氧化镨Pr_2O_3，分子量329.84，黄色或绿色粉末，使玻璃着成美丽的绿黄色，薄层时，玻璃较黄，厚层时玻璃较绿。用于制造艺术玻璃。

5）氧化钐　氧化钐Sm_2O_3，分子量348.86，黄色或白色粉末，使玻璃着成美丽的黄色，用于制造艺术玻璃、光学玻璃。

2 成分配制

原料车间的主要职责是制备出质量合乎要求的配合料。其制备过程为首先计算出玻璃配合料的料方，根据料方称量出各种原料的质量，然后在混合机中均匀混合，制备成所要求的配合料，再把配合料送到窑头料仓。

2.1 配合料的计算

配合料必须能保证熔制成的玻璃成分正确和稳定。为此必须使原料的化学成分、水分、颗粒度等保持稳定。并且要正确计算料方，根据原料成分和水分的变化，随时对配方进行调整。

配合料的计算，是以玻璃的质量百分组成和原料的化学成分为基础，计算出熔化100 kg玻璃所需的各种原料的用量，然后再算出每付配合料中，即500 kg或1 000 kg玻璃配合料各种原料的用量。如果玻璃是以分子百分组成或分子式表示则应将分子百分组成或分子式首先换算为质量百分组成。

在精确计算时，应补足各组成氧化物的挥发损失，原料在加料时的飞扬损失，以及调整熔入玻璃中的耐火材料对玻璃成分的改变等。

计算配合料时，通常有预算法和联立方程式法，但比较常用的是采用联立方程式法和比例计算相结合的方法。列联立方程式时，先以适当的未知数表示各种原料的用量，在按照各种原料所引入玻璃中的氧化物与玻璃组成中氧化物的含量关系，列出方程式，求解未知数。

计算举例：某厂安瓿玻璃，根据其物理化学性能要求和本厂的熔制条件，确定玻璃组成如下：

$SiO_2$70.5%，　$Al_2O_3$5.0%，　$B_2O_3$6.2%，　CaO3.8%，ZnO2.0%，R_2O（NaO + K_2O）12.5%。计算其配合料的配方：

选用石英引入SiO_2，长石引入Al_2O_3，硼砂引入B_2O_3，方解石引入CaO，锌氧粉引入ZnO，纯碱引入R_2O（NaO + K_2O）。采用白砒与硝酸钠为澄清剂，萤石为助熔剂。

原料的化学成分见表5.2-2。

表5.2-2 原料的化学成分 %

原料	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	ZnO	As_2O_3
石英粉	99.89	0.18		0.01				
长石粉	66.09	18.04		0.20	0.83	14.80		
纯碱						57.80		
氧化锌							99.86	
硼砂			36.21			16.45		
硝酸盐						36.35		
方解石					55.78			

续表 5.2-2

原料	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	ZnO	As_2O_3
萤石					68.40			
白砒								99.90

设原料均为干燥状态，计算时不考虑其水分问题。

计算石英粉与长石的用量如下。

· 石英粉的化学成分：$SiO_2$99.89%，$Al_2O_3$0.18%，即一份石英粉引入 SiO_2 0.998 9 份，Al_2O_3 0.001 8 份。同样一份长石可引入 SiO_2 0.660 9 份，Al_2O_3 0.180 4 份，Fe_2O_3 0.148 份，CaO 0.008 3 份。

设石英的用量为 x，长石粉的用量为 y，按照玻璃组成中 SiO_3 与 Al_2O_3 的含量，列出联立方程式如下：

SiO_2 $0.998\,9x + 0.660\,9y = 70.5$

Al_2O_3 $0.001\,8x + 0.180\,4y = 5$

解方程 $x = 52.6$ $y = 27.2$

即熔制 100 kg 玻璃，需用石英粉 52.6 kg，长石粉 27.2 kg（由石英引入的 Fe_2O_3 为 $52.6 \times 0.000\,1 = 0.005\,3$）

计算由长石同时引入 R_2O 和 CaO 与 Fe_2O_3 的量：

Na_2O $27.2 \times 0.148\,0 = 4.03$

CaO $27.2 \times 0.008\,3 = 0.226$

Fe_2O_3 $27.2 \times 0.002\,0 = 0.054$

计算硼砂量如下。

硼砂化学成分：$B_2O_3$36.21%，16.45%玻璃组成中 B_2O_3 为 6.2%

∴硼砂用量 $6.2 \times 100 \div 36.21 = 17.1$

同时引入 Na_2O 量 $17.1 \times 0.164\,5 = 2.82$

计算纯碱用量如下。

玻璃组成中含 Na_2O 为 12.5%

由长石引入 Na_2O 为 4.03

由硼砂引入 Na_2O 为 2.82

尚需引入 Na_2O 为：$12.5 - 4.03 - 2.82 = 5.06$

纯碱的化学成分 Na_2O 为 57.8%

∴纯碱的用量为 $5.65 \times 100 \div 57.8 = 9.78$

计算方解石的用量如下。

玻璃组成中 CaO 为 3.8%

由长石引入 CaO 为 0.226

尚需引入 CaO 为 3.574（3.8 − 0.226）

方解石的化学成分为 CaO 55.78%

∴方解石的用量为 $3.574 \times 100 \div 55.78 = 6.41$

计算氧化锌用量如下。

氧化锌的化学成分为 ZnO 99.80%，玻璃组成中 ZnO 2.0%

∴氧化锌用量为 $2.0 \times 100 \div 99.80 = 2.01$

根据上述计算，熔制 100 kg 玻璃各原料用量（kg）为：

石英粉	52.6
长石粉	27.2
硼 砂	17.1
纯 碱	9.78
方解石	6.41
氧化锌	2.01
总计	115.10 kg

计算辅助原料及挥发损失的补充：

考虑用白砒作澄清剂为配合料的 0.2%

则白砒用量为 $115.10 \times 0.002 = 0.23$ kg

因白砒应与硝酸钠共用，设硝酸钠的用量为白砒的 6 倍，则硝酸钠的用量为 $0.23 \times 6 = 1.38$ kg

硝酸钠的化学成分 NaO 36.50%

由硝酸钠引入的 NaO_2 为 $1.38 \times 0.363\,5 = 0.502$

相应的应当减去纯碱用量为 $0.502 \times 100 \div 57.8 = 0.87$

∴纯碱用量为 $9.78 - 0.87 = 8.91$

用萤石为助熔剂。以引入配合料的 0.5 氟计，则萤石大致为配合料 1.03%。

∴萤石用量为 $115.10 \times 0.010\,3 = 1.18$

萤石的化学成分 CaO 68.40%

由萤石引入的 CaO 为 $1.18 \times 0.684 = 0.8$

相应的应减去方解石的用量为 $0.81 \times 100 \div 55.78 = 1.45$

∴方解石实际用量为：$6.41 - 1.45 = 4.96$

考虑 Na_2O 和 B_2O_3 的挥发损失：

根据一般情况 B_2O_3 的挥发损失为本身质量的 12%，Na_2O 的挥发损失为本身质量 3.2%，则应补足 B_2O_3 为：$6.2 \times 0.12 = 0.74$

Na_2O 为 $12.5 \times 0.032 = 0.40$

需要加入硼砂 $0.74 \times 100 \div 36.21 = 2.04$

2.04 份硼砂引入 Na_2O 量为 $2.04 \times 0.164\,5 = 0.34$

故纯碱的补足量 $(0.4 - 0.34) \times 100 \div 57.8 = 0.1$

即纯碱的实际用量为 $8.91 + 0.1 = 9.01$

硼砂的实际用量为 $17.1 + 2.04 = 19.14$

熔制 100 kg 玻璃实际原料用量（kg）为：

石英砂	52.6 kg
长石粉	27.2
硼 砂	19.14
纯 碱	9.01
方解石	4.96
氧化锌	2.01
萤 石	1.18
硝酸钠	1.38
白 砒	0.23
总 计	117.71 kg

计算配合料气体率如下。

配合料的气体率为 $(117.71 - 100) \div 117.71 \times 100 = 15.05\%$

玻璃的产率为 $(100 - 15.05) \div 100 \times 100 = 84.95\%$

如玻璃每次配合料量为 500 kg，碎玻璃用量为 30%。碎玻璃中 B_2O_3，Na_2O 的挥发损失略去不计，则：

碎玻璃用量 $500 \times 30\% = 150$ kg

粉料用量为 $500 - 150 = 350$ kg

增大倍数 $= 350 \div 117.71 = 2.973$

500 kg 配合料中各原料的粉料用量 = 熔制 100 kg 玻璃中各原料用量 × 增大系数。

每付配合料中：

石英粉的用量为	$51.4 \times 2.973 = 156.38$ kg
长石粉的用量为	$27.1 \times 2.973 = 80.87$ kg
硼砂的用量为	$19.14 \times 2.973 = 56.90$ kg
纯碱的用量为	$9.02 \times 2.973 = 26.79$ kg
方解石的用量为	$3.63 \times 2.973 = 14.75$ kg
氧化锌的用量为	$2.00 \times 2.973 = 5.98$ kg
萤石的用量为	$11.7 \times 2.973 = 3.51$ kg
硝酸钠的用量为	$1.38 \times 2.973 = 4.1$ kg
白砒的用量为	$0.23 \times 2.973 = 0.08$ kg
总计	349.96 kg

原料中如含水分，按下列公式计算其湿基用量

湿基用量 = 干基用量 ÷ （1 - 水分%）

计算结果见表5.2-3。

表5.2-3 玻璃配合料的湿基计算

原料	熔制100 kg玻璃原料用量kg	原料的含水率/%	每次制备500 kg配合料减去碎玻璃后，各种原料用量/kg	
			干基	湿基
石英粉	52.6	1	156.38	157.95
长石粉	27.2	1	80.87	81.62
硼砂	19.14	2	56.90	58.06
纯碱	9.01	0.5	26.79	26.92
方解石	4.96	0.8	14.75	14.86
氧化锌	2.01	0.5	5.98	6.01
硝酸钠	1.38	1	4.10	4.14
萤石	1.18	1	3.51	3.54
白砒	0.23		0.68	0.68
			349.96	353.70

拟定配合料粉料中含水量为5%计算加水量：

加水量 = 粉料干基 ÷ （1 - 水分%） - 粉料湿基

加水量 = 349.96 ÷ （1 - 0.05） - 353.70 = 368.38 - 353.70 = 14.68 kg，即在制备配合料时，需要加湿润水的水量为14.68 kg。

2.2 纯度

保证配合料的质量，是加速玻璃熔制和提高玻璃质量，防止产生缺陷的基本措施。

配合料的质量是根据其均匀性与化学组成的正确性来评定的。

配合料在化学物理性质上，必须均匀一致。如果混合不均匀，则纯碱等易熔物较多之处熔化速度快，难熔物较多之处熔化就比较困难，甚至会残留未熔化的石英颗粒使熔化时间延长。这样就破坏了玻璃的均匀性，并易产生结石、条纹、气泡等缺陷而且易熔物较多之处，与池壁或坩埚壁接触时，易侵蚀耐火材料，也造成玻璃不均匀。因此必须保证配合料充分均匀混合。

配合料的均匀性，是配合料制备过程操作管理的综合反映。一般用滴定法和电导法进行测定。

滴定法是在配合料的不同地点，取试样三个，每个试样约2 g左右溶于热水，过滤，用标准盐酸溶液以酚酞为指示剂进行滴定。把滴定总碱度换算成 Na_2CO_3 来表示。将三个试样的结果加以比较，如果平均偏差不超过0.5%以上，即均匀度认为合格；或以测定数值的最大最小比率（%）表示（小/大）。

电导法较滴定法快速。它是利用碳酸钠、硫酸钠等在水溶液中能够电离形成电解质溶液的原理，在一定电场作用下，离子移动，传递电子，溶液显示导电的特性。根据导电率的变化来估计导电离子在配合料中的均匀程度。一般也是在配合料的不同地点取试样三个，进行测定。

配合料的均匀度，也可以用测定比重或根据筛分析，和水与酸不溶物的含量等进行评定，筛分析时，取100 g配合料为样品，首先过20目筛，筛去碎玻璃，在进行其他原料的筛分析。配合料的化学组成，是利用化学分析的方法，取一个平均式样，分析其各组成氧化物的含量。在于给定的玻璃组成进行比较，已确定其组成的正确性。

用一定量的水，或含有湿润剂（减少水的表面张力的物质如食盐）的水，湿润石英原料（硅岩、砂岩、石英岩），使水在石英原料颗粒的表面上，形成水膜。这层水膜，可以溶解纯碱和芒硝达5%，有助于加速熔化。同时原料的颗粒表面湿润后黏附性增加，配合料易于混合均匀，不易分层。加水湿润，还可以减少混合和输送配合料以及往炉中加料时的分层与粉料飞扬，有利于工人的健康，并能减少熔制的飞料损失（减少5%）。

对于配合料中的水分，也应进行测定。测定方法是取配合料2～3 g放在称量瓶中称量，然后在110℃的烘箱中干燥至恒重，在干燥器内冷却后，在称量其质量。两次质量之差，即配合料的含水量，按下式计算其水分。

水分（%） = （湿重 - 干重） ÷ 干重 × 100

2.3 自动配料

2.3.1 配合料的称量

对于配合料称量的要求是：既快速又准确。如果称量错误就会使配合料或玻璃液报废。

玻璃工厂对称量的精确度要求，一般为1/500（精确称量时，要求为1/1 000）。人工配料的工厂使用磅秤和台秤，称量是最好一人过秤一人复秤，以免发生差错。同时要经常校正秤称，务求称量准确。

大中型工厂多采用自动称。其称量方法又分为分别称量和累计称量两种。

（1）分别称量法

在每个粉料仓下面，各设一称，原料称量后分别卸到带式输送机上送入混合机中进行混合。这种称量法，适用于排式料仓。对于每个粉料，由于原料用量不同，可以选定适当称量范围的称，称量误差较小。但设备投资多。

（2）累计称量

用一个称，依次称量各种原料，每次累计计算质量。秤可以固定在一处，也可以在轨道上来回移动（称量车），称量后直接送入混料机。这种称量法适用于塔式料仓和排式料仓。它的特点是设备投资少，但对每一种原料来说，都不能称量至全量或接近全量。称量精确度不高，而且它的误差是累积性的。

目前多采用电磁振动给料器往自动称的料斗内加料，或卸料，由自动控制系统进行控制。在加料时，有快挡及慢挡两挡速度。当接近达到规定质量时，用慢挡慢慢给料以减小给料误差。

电动称分为机电式和电子式两类。机电式是在杠杆秤的基础上用电子仪表进行数字显示和自动控制，一般体积大，杠杆系统复杂，维修麻烦。电子式自动称则克服了机电式自动称的上述缺点，它结构简单，体积小，质量轻，安装使用方便，测量可靠，适于远距离控制。它的称量元件是传感器。当称量时，传感器受重力作用，使机械量转换为电量，经过放大，平衡，显示出数字，同时通过比较器与定值点的给定信号比较，进行自动控制。

通常，称量误差往往是称量设备没有调整好而造成的，因此应当对称量设备，定期地用标准砝码进行校正，并经常维修，保持正常。

2.3.2 配合料的混合

配合料混合的均匀度不仅与混合设备的结构和性能有关，而且与原料的物理性质，如密度、平均颗粒组成、表面性质、静电荷、休止角等有关，在工艺上，与配合料的加料量、原料的加料顺序、加水量及加水方式、混合时间以及是否加入碎玻璃等都有很大关系。

配合料的加料量与混合设备的容积有关，一般为设备容积的30%～50%。加料顺序不尽相同，但均是先加石英原

料。在加入石英原料的同时，用定量喷水器喷水湿润，然后或按长石、石灰石、白云石、纯碱和澄清剂、脱色剂等顺序、或按纯碱长石、石灰石、小原料的顺序进行加料。后一顺序，可使石英原料表面溶解一部分纯碱对熔制更为有利。碎玻璃对配合料的混合均匀度有不良影响。一般在配合料混合终了将近卸料时再行加入。配合料的混合时间，根据混合设备的不同，为2~8 min，盘式混合机混合时间较短，而转动式混合机混合时间较长。

混合设备按结构不同，可分为转动式、盘式和桨叶式三大类。转动式混合机有箱式、抄举式、转鼓式、V式等。盘式有艾立赫式（动盘式）、KWQ（定盘式）和碾盘式。

小量配合料可用混合箱（箱式混合机）进行混合。混合箱为正方形可以密封的木箱，按对角线的方向装在机架的转动轴上旋转，使配合料均匀混合。这种混合箱产量低，仅用于特种玻璃或科研工作。

常用的混合设备有抄举式混合机、转鼓式混合机、艾立赫式混合机、桨叶式混合机、前面两种混合设备系利用原料的重力进行混合，后两种则利用原料的涡流进行混合。

抄举式混合机是由一个固定上盖和活动下盖所组成。混合时先把原料放入下盖，再用抄举小车把下盖推装在上盖上。上下盖合成一个混合器而绕轴旋转。原料因离心力关系随盖旋转，转至上面后又由于重力作用而下落，原料颗粒之间因得以互相掺拌，进行混合。这种混合机密封好，工作地点基本上可以无粉尘；它的下盖，连同抄举车，可见作混合料的运输工具，而且换料清扫方便。因此，适用于小规模多品种的玻璃工厂。

艾立赫式混合机是盘式混合机的一种。它具有转动的盘和耙，它的底盘与耙的转动方向相反。原料颗粒沿着复杂的螺线运动，促进了它们的强烈混合，混合效率高，是目前玻璃工厂广泛采用的混合设备。

KWQ涡流强制混合机也是盘式混合机较好的一种，具有转动简单、密封性好、混合均匀等特点。

转鼓式混合机结构简单，混合效果亦好。由于鼓转动，而与之相连的装料器及卸料溜子不转动，不易密封。

桨叶式混合机，是利用装在主轴上的桨叶刮板转动时的搅拌作用进行混合。这种混合机结构简单，但桨叶接触不到的地方，容易形成不动层，出现料团，而且混合时间长，桨叶易磨损，需要动力也大。

2.3.3 配合料的输送与贮存

配合料的输送与贮存，既要保证生产的连续性和均衡性，也要考虑避免分层结块和飞料。

为了避免或减少配合料在输送过程中的分层和飞料现象，配料车间，应尽量靠近熔制车间，以减少配合料的输送距离，同时要尽量减小配合料从混合机中卸料与向摇头料仓卸料的落差。在输送过程中，注意避免震动和选用适当的输送设备。

输送配合料的设备有带式输送机、单元料罐、单斗提升机。带式运输机虽有分料现象，然而不严重，单斗提升机，在固定的轨道上运输，虽然运行平稳，但窑头料仓中卸料时会产生飞料及分层现象。单元料罐多用单轨电葫芦作垂直和水平运送，不但运行平稳，而且还可以作为贮放原料的容器，分层少，是中小型工厂广泛采用的一种设备。

单元料罐多为圆形（也有方形的），其容积与所用混合机相同。单元料管的底部有一个可以启闭的卸料门，由中心铁杆的上下移动加以控制。当卸料时，将铁杆下降，卸料门即行打开。单元料罐在卸料时也会引起分层和飞料现象，因此卸料的落差要尽量减小。单元料罐有时用电瓶车结合电葫芦进行运输。对于电瓶车道路，也要注意平稳，以减少料罐在车上发生震动。

近年来，亦采取真空吸送式气力输送设备输送配合料。

配合料的贮存，以保证熔炉的连续生产为前提，贮存时间不宜过长，以免配合料中的水分减少，配合料产生分层、飞料和结块现象，一般不超过8 h。配合料的贮存设备可以采用窑头料仓和单元料罐和料箱等。

3 玻璃窑炉与熔化

3.1 玻璃池窑

在19世纪中叶以前，所有玻璃都用坩埚窑熔融，坩埚窑不适合于大量生产，经济上也不合算。1867年，F.Siemens参考炼钢平炉，开发了成为现代池窑基础的蓄热式连续熔炉，使玻璃熔融技术出现飞跃式进步，特别是1930年以后电熔铸耐火砖的研制、重油和天然气的使用，使玻璃质量、熔融生产性能、池窑寿命不断地提高。现在，平板玻璃、瓶罐玻璃、器皿玻璃、电气玻璃、光学玻璃等的生产大都采用池窑。

3.1.1 玻璃熔制对池窑的一般要求

玻璃池窑作为最普遍的一种玻璃熔化设备，必须满足玻璃熔制过程的需要：

① 满足熔制工艺的要求，包括熔化温度、澄清时间、均化条件等；

② 满足成形工艺的要求，包括冷却速度和时间、均化的条件、供给一定数量和温度的料滴的条件；

③ 能够适应出料量、玻璃品种、玻璃质量在一定幅度内的变动；

④ 能够适应原料粒度、水分、碎玻璃加人量、燃料成分和温度在容许范围内的波动；

⑤ 能耗较低或可以进一步采取节能措施；

⑥ 便于测量和控制热工参数；

⑦ 便于处理各种事故。

3.1.2 玻璃池窑的分类

玻璃池窑按照使用热源分为火焰窑、电热窑、火焰-电热窑；按照熔化过程的连续性分为间歇式窑、连续式窑；按照烟气余热回收设备分为蓄热式和换热式窑；按照窑内火焰流动的方向分为横焰窑、马蹄焰窑、纵焰窑；按制造的产品分为平板玻璃窑和日用玻璃窑，平板玻璃窑的熔化部和冷却部的玻璃液是浅层分隔的，而日用玻璃窑的熔化部和冷却部（或成形部）的玻璃液是深层分隔的。平板玻璃窑按成形方法的不同，又可分为浮法玻璃窑（用浮法生产平板玻璃）、引上玻璃窑（用有槽、无槽、对辊法生产平板玻璃）、平拉玻璃窑（用平拉法生产平板玻璃）、压延玻璃窑（用压延法生产压花、夹丝玻璃及微晶玻璃）。按池窑的规模分为大、中、小型窑，根据窑的产量划分，日产玻璃液150t以上为大型窑、50~150 t为中型窑、50 t以下为小型窑，而浮法玻璃窑的大型窑日产玻璃液500 t以上，300~400 t为中型窑，200 t以下为小型窑。还可以按照熔化面积、制瓶机台数、引上机台数等进行划分。100 t/d的熔窑多数采用马碲焰窑，100 t/d以上时采用横火焰池窑。必须根据玻璃品种、产量、厂房条件选择不同形式的熔窑。

3.1.3 玻璃池窑的结构和作用

我国目前基本上都采用火焰池窑。其构造分为玻璃熔制、热源供给、余热回收、排烟供气四大部分。

（1）玻璃熔制部分

1）熔化部　熔化部是池窑的主要部分，使配合料熔化并使玻璃化过程充分地进行，同时完成澄清、均化的大部分。熔化部尺寸取决于玻璃品种、生产量、原料的熔融性能、熔窑结构、操作温度等。如果采用火焰表面加热的方法，熔化部的上部为火焰空间，下部为窑池。

火焰空间中火焰气体将自身热量传给玻璃液、窑墙（胸墙）和窑顶（大碹）。大碹有平碹和拱碹两种。平碹向外散热面最小，但需用大量铁件将其吊起（称吊顶），故一般多用拱碹，且多为倾斜碹。大碹与小炉喷火口或投料口连接处采用反碹或碹碹结构。在换热式池窑的火焰空间内有单层碹和双层碹两种。双层碹之间是排出烟气的通道。

窑池是配合料熔化成玻璃液并进行澄清的地方，基本上为长方形或正方形，由池壁和池底两部分构成（见图5.2-1）。池壁和池底均用大砖砌筑，池壁厚度一般为250～300 mm，池底厚度取决于保温情况，不采用保温的池底厚度一般为300 mm。

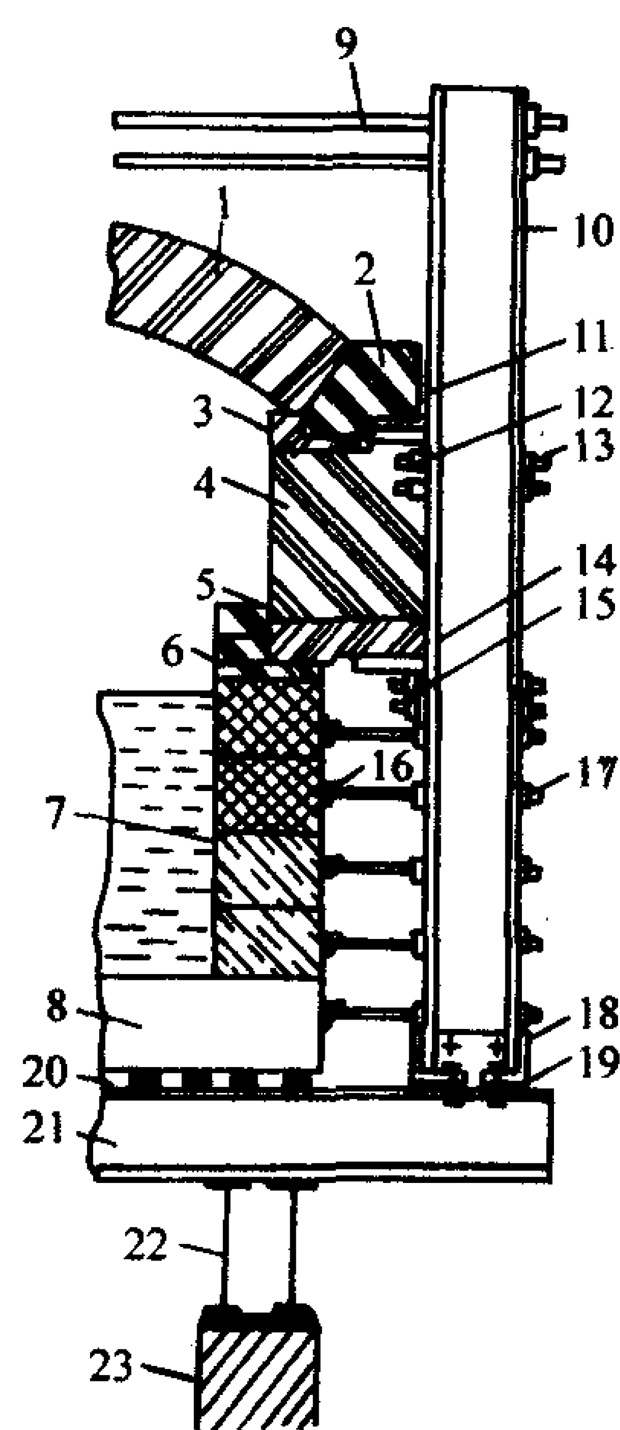


图 5.2-1 横火焰池窑熔化部剖面图

1—窑顶（大碹）；2—碹脚；3—上间隙砖；4—胸墙；5—挂钩砖；6—下间隙砖；7—池壁；8—池底；9—拉条；10—立柱；11—碹脚角钢；12—上巴掌铁；13—连杆；14—胸墙托板；15—下巴掌铁；16—池壁顶铁；17—池壁顶丝；18—柱脚角钢；19—柱脚螺栓；20—扁钢；21—次梁；22—主梁；23—窑柱

浮法玻璃熔窑的澄清部的池底形式有两种：浅池平底结构和池底阶梯型上升结构。一般浮法玻璃窑的澄清部长度为10～16 m。

2）投料口　窑池的起端是原料投入口（投料口），设在窑纵轴前端的称为正面投料，设在窑纵轴侧面的称为侧面投料。横火焰窑用正面投料，纵焰窑用侧面投料，马蹄焰窑多用侧面投料，个别也用正面投料。

投料口包括投料池和上部挡墙。正面投料时上部挡墙称为前脸墙，用来挡住火焰，以降低投料口处的温度，保护投料机，减少粉料飞扬。

配合料由螺旋加料机或薄层加料机从投料口连续投入窑内。加料机与玻璃液面计连动使玻璃液面保持稳定，保持原料投入量与玻璃引出量之间的平衡，配合料浮在熔融玻璃的表面，小炉喷出的火焰从上部进行辐射加热使之熔化并向下流动。

3）冷却部　熔化好的玻璃液在冷却部进一步均化和冷却，并从冷却部将玻璃液分配给各供料通道。浮法窑、压延窑的冷却部为矩形窑池，介于卡脖和流道之间；引上窑和平拉窑的冷却部包括成形通路；人工成形的日用玻璃池窑内冷却部和成形部合二为一，称为工作部。冷却部结构与熔化部大体相同，但比较简单。

4）分隔装置　熔化部和冷却部之间的气体空间设置完全或部分分隔装置，可以使熔化澄清好的玻璃液迅速冷却并减少熔化部作业制度波动对冷却部的影响。平板玻璃池窑中只用部分分隔。部分分隔装置包括花格墙、矮碹、吊矮碹和吊墙等。吊碹是从大碹悬挂下来的耐火材料墙，分隔玻璃的上部空间，使澄清室的温度下降，通过升降调节向澄清室的热辐射，控制澄清室和引出口的温度。

熔化部和冷却部之间的窑池（玻璃液）中设了分隔装置，使熔化澄清好的玻璃液迅速冷却，挡住液面上未熔化的砂粒和浮渣。玻璃液分隔装置包括浅层分隔和深层分隔两种。

用于平板玻璃池窑的浅层分隔装置如下。

① 卡脖　是一种“缩颈”，这一部位的宽度仅为窑宽的1/2～1/3。板玻璃池窑大部分采用卡脖式和平流式，使熔窑中部均匀性较高的玻璃流入澄清室，有利于玻璃的均化和降低温度。

② 冷却水管　是一根通冷却水的无缝钢管，水管截面的1/4～1/3露出液面。冷却水管耐用、更换方便、降温作用大。

深层分隔装置如下。

① 流液洞　是在浸入玻璃中的桥墙上所开设的长方形截面的连通口，防止由于挥发而产生不均匀的表层玻璃流入澄清室，从而使玻璃的温度均匀和玻璃液均化，截面积一般为15 cm×30 cm到30 cm×60 cm。

② 窑坎　分为挡墙式和斜坡式。挡墙式窑坎设在热点处，墙高为池深的1/2以上，甚至达3/4；斜坡式窑坎是将澄清带的池底抬高，砌成梯形斜坡，坡高为池深的1/2或略小。窑坎一般设在流液洞前，加强流液洞的作用。

5）成形部　不同的池窑有不同的成形部。压延池窑的成形部就是冷却部的出口，由流液口平碹、挡焰砖、底砖、池壁、流槽、挡边砖组成。流液洞池窑的成形部名称取决于供料方法，用滴料法供料的成形部叫供料通路，用吸料法供料的成形部叫成形池。平拉池窑深成形室由C形砖、前唇砖、后唇砖、引砖等组成（图5.2-2）。浮法玻璃的成形部叫锡槽，其结构一般分为进口端、主体结构和出口端三个部分。锡槽主体结构也称槽体，玻璃液的摊平、展薄成形、冷却、固形等重要成形过程在此进行，其构造包括槽身、胸墙、顶盖、钢结构、电加热系统、冷却系统等部分。为了满足锡槽横向温度分布的要求，国内外锡槽的顶盖均采用吊平顶结构。

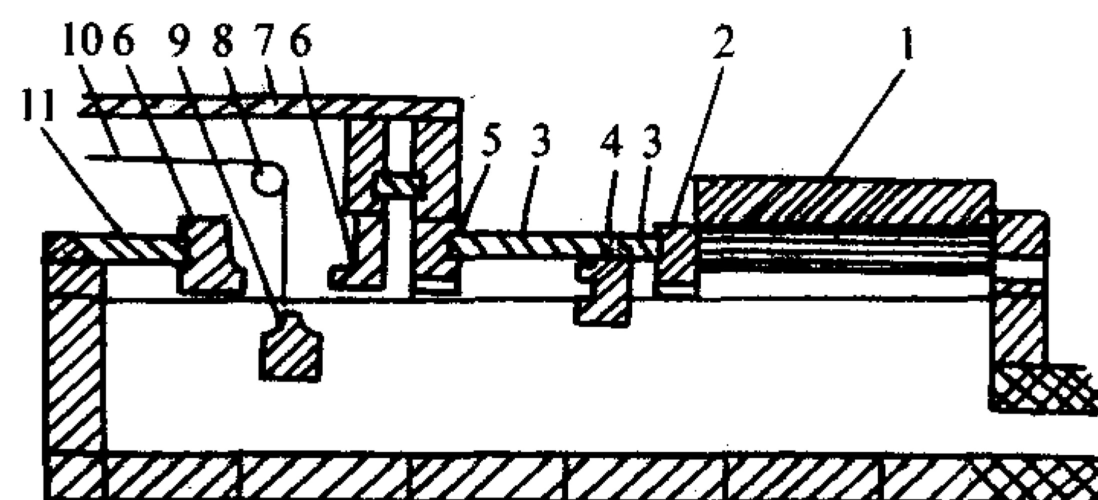


图 5.2-2 平拉池窑深池成形室简图

1—通路碹；2—桥砖；3—盖板砖；4—C形砖；5—大梁砖；6—唇砖；7—引上室；8—转向辊；9—引砖；10—玻璃带；11—盖板砖

（2）热源供给部分

玻璃池窑的燃烧设备俗称小炉。小炉结构随燃料种类不同而略有不同。小炉的个数则取决于玻璃熔化数量、燃料比、温度分布、燃烧器的类型等。

烧发生炉煤气的小炉属于短焰烧嘴，包括空气和煤气通道、舌头、预燃室以及喷火口（喷出口）。其示意图见图5.2-3a。

烧重油的小炉（结构见图5.2-3b）包括用于燃烧的二次空气的喷出口（同时也是燃烧后废气向蓄热室排放时的吸气口）。燃烧器用高压（2～7 kgf/cm²）空气或水蒸气将重油雾化，有短火焰、长火焰和扁平焰等几种形式。火焰燃烧器喷出的雾化重油与大约1 200～1 300℃二次空气混合后燃烧。火焰燃烧器（油喷嘴）有窑内安装和窑外安装两种方法。窑内安装指油喷嘴装在小炉里面，需要用冷却水套，换向时要将喷嘴抽到窑外；窑外安装指油喷嘴装在小炉外面，可装在小炉口下面、两侧和顶部等处。

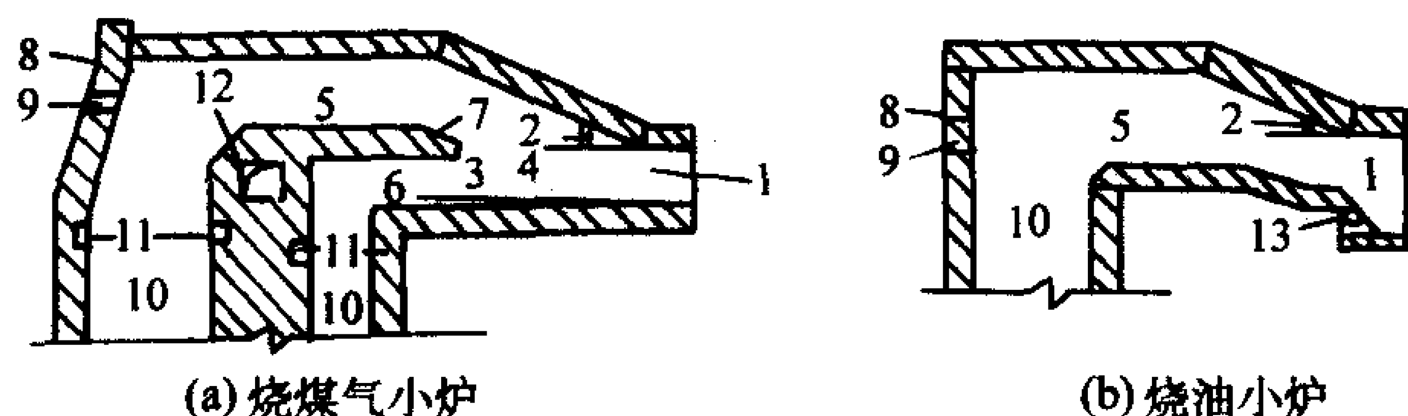


图5.2-3　小炉结构

1—喷出口；2—空气下倾角；3—煤气上倾角；4—预燃室；5—空气水平通道；6—煤气水平通道；7—舌头；8—后墙；9—看火孔；10—垂直上升道；11—闸板台；12—风洞；13—喷嘴砖

马蹄形火焰窑中投料端墙上设置一对小炉，火焰从一个小炉喷出，与玻璃流动方向平行，呈U形状返回，由另一小炉排出。火焰与配合料接触时间长，热传递良好，但火焰覆盖面积小，适用于熔化面积较小（约60 m² 以下）的池窑。

横火焰池窑两侧胸墙上设置3～7对小炉，各炉的燃烧量分别独立控制，以调节到合适的温度分布，可大量、稳定地熔融高质量玻璃，适于用熔化部面积在40 m² 以上的大型池窑。马蹄形火焰或横火焰池窑，大约每15～30 min进行火焰交换。

(3) 余热回收部分

一般池窑中，从熔窑排出的1 500℃废气中所含的热量大约为输入能量的50%，这部分热量的回收十分重要。烟气余热回收设备有蓄热室、换热器和余热锅炉。

蓄热室是一种耐火砖砌筑的长方形箱体，蓄热耐火格子砖呈格子状堆积（无浆砌筑），废气通过其空隙时进行热交换。所积蓄的热量在燃烧火焰交换后，将逆向流动的二次空气预热到大约1 200℃，达到回收一部分能量的目的，热回收率大约50%。蓄热室多用于比较大型的熔窑。换热式回收装置中安装耐火材料或金属换热器，废气和二次空气连续地从间壁的两侧通过而进行热交换，二次空气的预热温度约600℃，热回收率约25%，体积小、价廉，常用于小型熔窑。余热锅炉是利用烟气余热产生蒸汽，供给池窑或在窑外使用。

(4) 排烟供气部分

排烟供气系统包括交换器、空气、煤气烟道、中间烟道、鼓风机、总烟道、排烟泵和烟囱等。烧煤气的排烟供气系统如图5.2-4所示。烧油和天然气的排烟供气系统比较简单，没有煤气烟道和中间烟道。

交换器是气体换向设备，国内普遍采用的煤气交换器是跳罩式；空气交换器是水冷闸板式或闸板式。重油可用电磁阀或调节泵自动换向。

烟道除用作排烟供气外，还能通过闸板调节气体流量和窑内压力。

(5) 辅助熔化的手段

电辅助加热、鼓泡和搅拌都是为提高池窑的熔化能力而采用的辅助手段。采用电辅助加热时，电极穿过耐火砖插入玻璃中，直接通电加热而使熔化量增加。鼓泡是从池底向玻璃中插入管子、吹入空气或其他气体，由于气泡上浮过程中的搅拌作用，使温度场均匀和玻璃液均化。

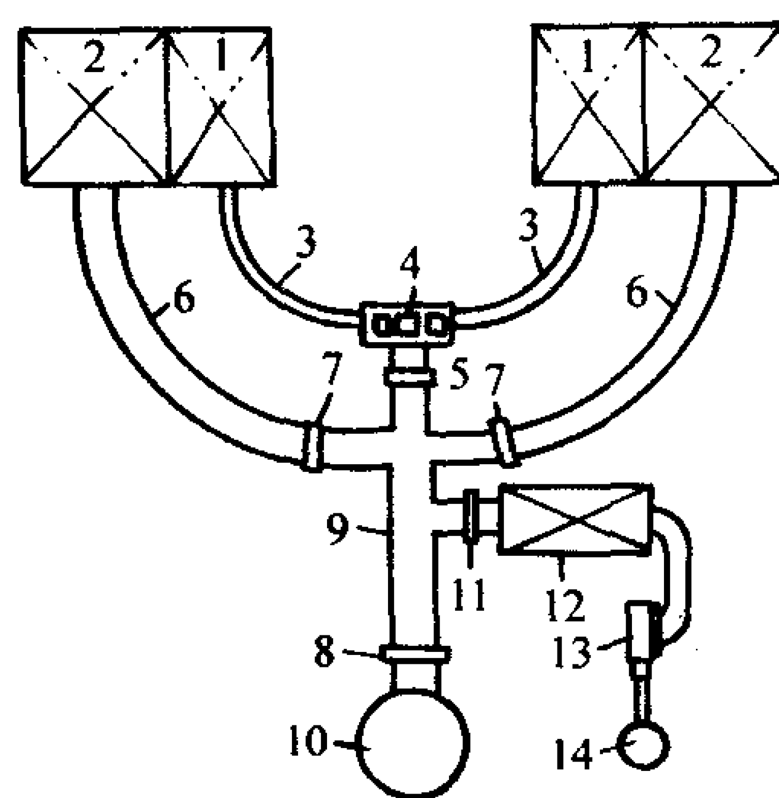


图5.2-4　排烟供气系统

1—煤气蓄热室；2—空气蓄热室；3—煤气烟道；4—跳罩式煤气交换器；5—中间闸板；6—空气烟道；7—水冷闸板；8—大闸板；9—总烟道；10—大烟囱；11—废热锅炉闸板；12—废热锅炉；13—排烟泵；14—小烟囱

3.1.4　热平衡与节能

池窑热平衡的一个例子为：燃料热量100、二次空气显热45、玻璃加热熔融热20、炉壁损失37、燃烧废气显热88。节能中最重要的是炉壁损耗的降低和废气的热回收，包括熔窑的彻底密封、保温、耐火材料的改进。如改善格子体砌筑方式，使蓄热室效率提高。富氧燃烧、喷氧、富氧空气补给、纯氧助燃、全部纯氧燃烧等5种形式已成为标准技术，正不断完善发展下去。

浮法传统工艺规定在锡槽的头部和中部区域加热，在尾部区域强烈冷却。新的观点则要求锡槽中的热交换不仅要减小加热功率，而且要减小冷却强度，以保持热平衡。为此采用更为准确的调节锡槽温度的新方法。

3.1.5　模拟试验、虚拟实验与数值分析

池窑的结构对整个熔融过程影响极大，采用甘油或其他流体、在约1/25比例的模型中进行试验，以获得熔窑结构、温度分布、流体流动之间关系的数据，作为设计和操作的基础。同时，用流体力学的解析方法，计算在任意引出量和温度下玻璃的二维温度分布和流体流动，获得在窑内的停留时间和温度历史。由于实际流体流动的测量，在池窑内基本上是不可能的，因此模拟试验与数值分析对池窑设计和操作改善是有利的。虚拟实验是用电子计算机模拟燃烧空间的状况，给出火焰形状与尺寸以及高温气流的速度场、温度场及向玻璃液表面的辐射对流分布等，是优化窑炉设计、诊断窑炉故障的有力手段。

3.2　其他玻璃熔窑

3.2.1　坩埚窑

坩埚窑是一种在炉内配制1个到若干个可容纳玻璃的耐火黏土坩埚、从坩埚外部进行加热的间歇作业玻璃熔窑。

1) 坩埚窑的分类和结构　根据余热回收方式，坩埚窑分为蓄热式和换热式两大类。蓄热式坩埚窑结构比换热式复杂，需要较多的附属设备，目前只用于某些有煤气来源的玻璃厂中以开口坩埚生产仪器玻璃或光学玻璃。国内主要应用的陶质换热器坩埚窑，根据换热器形状、构件、坩埚类型及数量等可分成多坩埚窑和单坩埚窑，多坩埚窑包括圆炉和方炉。熔窑加热一般采用重油或煤气加热方式，也有用发热体电加热的。

圆炉中坩埚和承受窑拱顶的窑腿交替排列成圆形，火焰从窑底中部向上喷出，加热坩埚。排气口在坩埚口部的下面

或窑腿的下部，通过换热室后到烟囱。窑底、窑腿、拱脚等使用大块黏土质耐火砖（SK35、36），拱顶用高铝砖或硅砖。窑底存贮流出玻璃的槽。在适当的地点进行保温。

目前普遍采用的换热式半煤气坩埚方炉，设有半煤气火箱（燃烧室），采用横口坩埚和标形黏土耐火砖砌成的换热器。在燃料供应条件允许时，半煤气坩埚方炉易改成烧煤气或燃油。半煤气坩埚方炉简图见5.2-5。

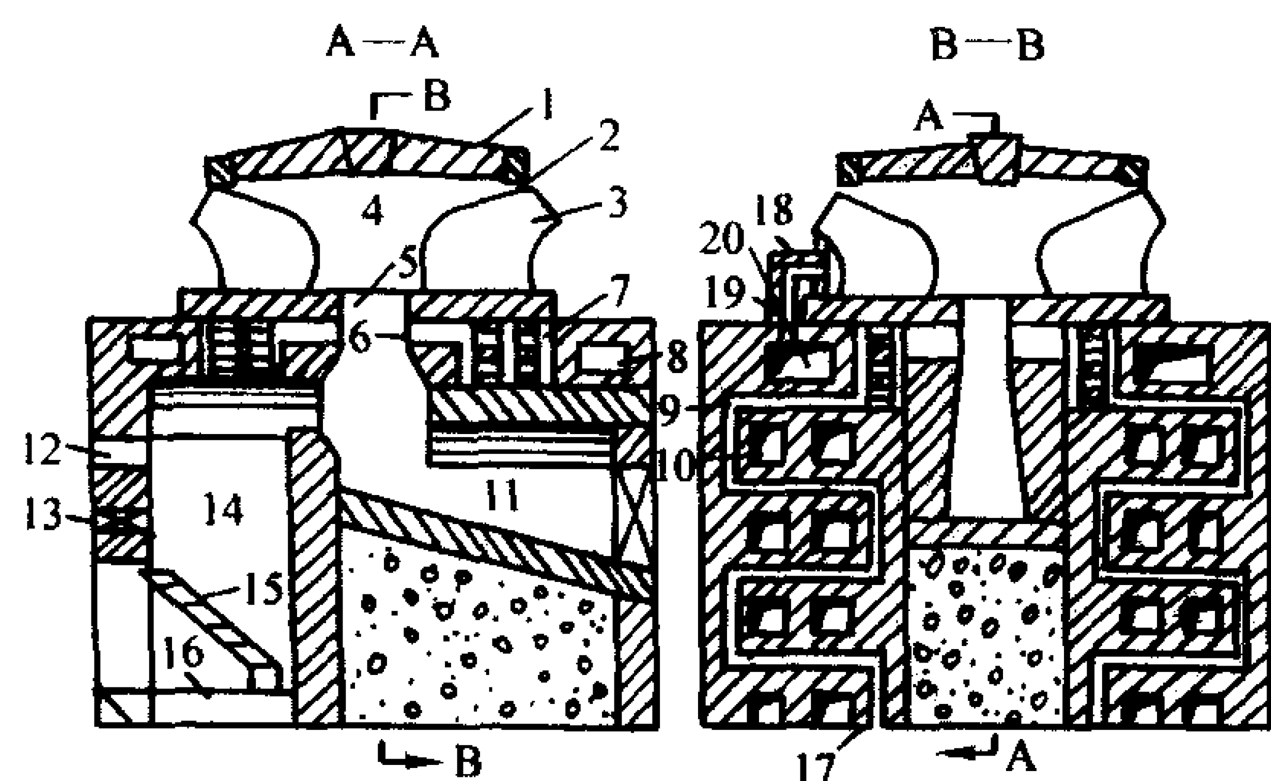


图5.2-5 半煤气坩埚方炉简图

1—炉盖；2—炉边；3—坩埚；4—炉膛；
5—喷火口；6—二次空气出口（出风口）；
7—方风道；8—圈火道；9—风道；10—火道；
11—漏料坑；12—加煤口；13—抽砖；14—半煤气火箱；
15—炉栅；16—水箱；17—二次空气进口；18—小火道；
19—吸火口；20—圈火道

2）坩埚　熔融玻璃所用的坩埚有闭口和开口两种形式。用闭口坩埚熔制时，火焰或烟气不与玻璃液直接接触，而是包围着坩埚，设有横向的挑料口。开口坩埚有圆形和椭圆形，熔制时坩埚中的玻璃液直接与窑内气体介质接触，直接接受来自火焰和窑顶的辐射热。

对坩埚的要求是：抗玻璃侵蚀；即使受侵蚀，也不致于降低玻璃质量；具有合适的强度；能经受强烈的温度变化。应根据玻璃的品种、坩埚的形状来选择制造坩埚的原料。坩埚原料的主要成分是SiO_2、Al_2O_3，日本多采用蜡石。黏土熟料（耐火黏土烧成到SK_{15}或使用过的坩埚皮粉料）与占熟料1/3的可塑性黏土（木节黏土、蛙木黏土）混合、加入20%～25%的水，在捏炼机中混炼成泥料并进行陈化。蜡石的主要成分是叶蜡石（Al_2O_3、$4SiO_2 \cdot H_2O$），特点是灼烧损失低。一般不单独用普通蜡石、黏土熟料、黏土，而往往是几种共同使用。坩埚原料的化学分析见表5.2-4。

表5.2-4 坩锅原料的化学分析 %

原料	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	灼烧失重
蜡石	66.7	27.0	0.07	—	—	0.15	0.18	5.2
蜡石	49.6	36.8	0.3	0.8		—	—	10.1
蜡石	63.2	38.0	0.6	Tr	Tr	2.5		5.7
木节黏土	43.3	36.5	1.4	0.3		—	—	16.5
木节黏土	48.7	29.1	1.4	—	—	0.4	0.3	16.8
蛙目黏土	49.3	36.2	0.5	Tr	Tr	0.3		13.4
蛙目黏土	51.3	31.6	1.1	—	—	0.4	1.4	11.9

3）坩埚窑的熔制过程和操作　在坩埚窑中玻璃的熔制是间歇进行的，玻璃熔制的各个阶段是在同一炉（或同一坩埚中）而在不同时间内顺序完成的。

坩埚和窑膛材料的质量、坩埚的种类、熔化玻璃的成分、熔制温度、时间、气体介质的组成、炉气压力等都是影响熔制过程的重要因素。

应避免在同一座坩埚窑内同时熔制几种熔制条件不同的玻璃。对于各坩埚不是同时作业的窑的温度制度应照顾全面，因此窑内的温度制度与每个坩埚内的熔制过程不一定是一致的。此时，每个坩埚内的温度变化除服从整个窑的温度制度外，还可以借助于坩埚口的启闭程度与小火道的闸板砖进行个别调节。

成形操作是用金属棒和吹管从口部朝外的坩埚中粘取熔融玻璃进行的。取完玻璃液的坩埚继续投入配合料，夜间进行玻璃熔融，白天打开坩埚盖，调节到成形温度后开始成形。坩埚破损时，打破坩埚附近的窑墙取出坩锅，将事先已在预热窑中预热到1 000℃左右的坩埚送入窑内，这种“进坩埚”是一种在高温下进行，要求熟练的操作。

3.2.2 玻璃电熔窑

自1902年德国弗尔克取得电熔技术专利以来，玻璃电熔技术得到广泛应用。利用电能熔融玻璃的方法有：①利用电阻发热体间接加热；②利用高频感应加热；③熔融玻璃中插入电极直接通电加热等。至于利用电弧加热，因为电极会污染玻璃，早已废弃不用。

（1）直接电阻电熔窑（全电熔窑）的特点

直接电阻电熔窑的应用最为广泛。通常是在配合料熔化成导电介质之后，玻璃液本身成为电阻元件，实现玻璃的连续熔化，但是配合料未熔融成导电介质之前，即在烤窑阶段仍然需要用气体液体燃料来加热。

1）玻璃的导电性　玻璃在室温下为电绝缘体，可用做绝缘子，随着温度的升高，电阻减小，800℃左右变成导体。玻璃的电阻率及其温度系数由于玻璃组成的不同而变化，钠钙玻璃在熔融温度附近的电阻率约为2～3 Ω·cm，硼硅酸盐玻璃为15～20 Ω·cm。

在已被加热的玻璃液中插入电极并通以交流电，电流通过电极间的玻璃时，在玻璃内部产生焦耳热。随着温度的上升，电阻下降，电流易于通过，这种情况下采用频率高的交流电更有利。但从经济角度考虑，选用常用的50 Hz、60 Hz已足够。这点在电熔的实用化方面非常重要。

2）特点　直接电阻电熔窑有以下优点：大气污染少，基本上不排出NO_x、SO_3、Na_2O、煤烟等，易挥发成分（B_2O_3、Na_2O、PbO、Se、As_2O_3、Sb_2O_3…）损失少；热效率高，由于玻璃内部发热，炉壁附近的温度低、热散失少，不存在废气排出的热损耗，对小型熔窑特别有利；熔窑操作容易，只要遵守投入量、引出量、电功率之间的关系，就可稳定地操作；容易制得高质量玻璃，由于温度高，玻璃的均匀性好，结石少；熔炉检修时间短；筑炉费用便宜，占地小，熔炉结构简单，不需要烟道、烟囱、热交换器等；工作环境条件好，不存在鼓风机、燃烧器的噪声，通过隔热使环境温度降低。

电熔窑在具有上述优点的同时，也存在下面的缺点：因为电力价格高而使费用增大；不易进行玻璃品种更换；电极的种类对玻璃组成有所限制。

（2）直接电阻电熔窑（全电熔窑）的形式

直接电阻电熔窑分为热炉顶型和冷炉顶型两种。热顶窑多用于大型熔炉，其窑池具有很大的熔化面积，熔化部表面的大部分为熔融玻璃，玻璃液水平流动，窑体散热大，熔化过程有某些玻璃组分的挥发。冷顶窑多用作小型熔炉，其熔化面积较小，表面经常被配合料所覆盖，使熔窑上部空间温度下降至150℃以下；同时配合料层能吸收挥发性组分，节

省原料费用；熔化部窑池较深，玻璃向下流动，上部空间不需要补充加热。加料机把配合料均匀撒播在整个熔化池的玻璃液面上，配合料的熔化、玻璃液的澄清、均化过程均于同一时间，在熔窑垂直深度方向的不同区域进行，实现了真正的垂直熔化，因此冷顶窑也称竖式窑。

典型冷顶窑的代表是德国SORG公司发明的VSM型全电熔窑，见图5.2-6和图5.2-7。窑的熔化面积为1.4 m^2，池深为1.4 2m。装有两层水平安装的棒状钼电极。配合料采用振动流槽输送，由旋转的撒播盘均匀地分配在玻璃液面上。单位耗电量主要取决于熔化率，随出料量的增加而降低。

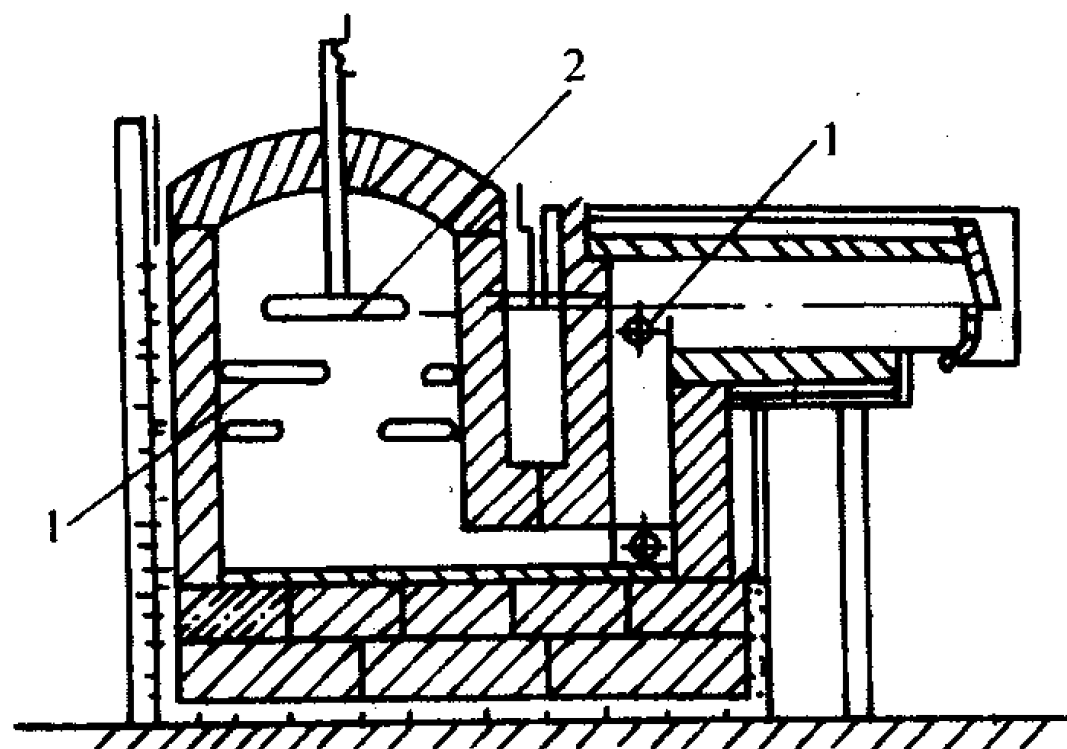


图 5.2-6 VSM型全电熔窑纵剖面图

1—电极；2—撒播机

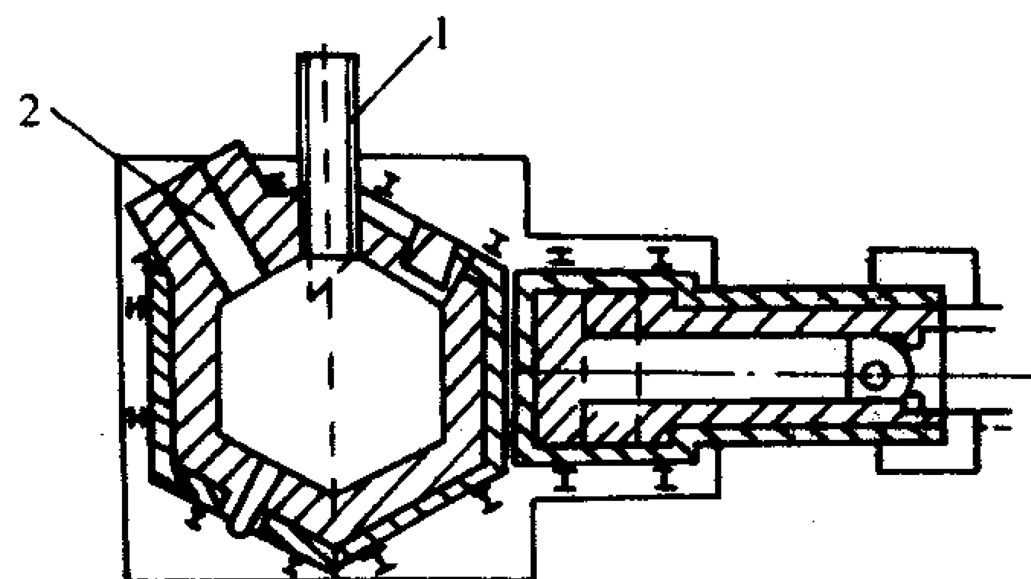


图 5.2-7 VSM型全电熔窑平面图

1—加料机；2—排气孔

窑内对流很强，起着均化作用，同时也存在着未充分澄清好的玻璃液流入取料部位的危险。因此，正确的熔窑结构与电极布置和负载极为重要。

电极的布置和功率分布不仅要考虑每层电极的电流密度均匀，又要防止局部过热，同时要保持两层电极之间的电流有效分开。熔制普通钠-钙玻璃，安置两层电极，第一层电极与第二层电极的负荷分配之比为60:40；熔制难熔的硼硅酸盐玻璃及易析晶的玻璃应安置三层电极。随生产情况的变化，功率的分配可做适当的调节。熔炉中电极之间的电阻取决于玻璃的电阻率、温度分布、电极间距离、电极在玻璃中的大小等因素。

用平板电极时

$$R=\rho\frac{d}{S} \tag{5.2-1}$$

式中，R为炉内电阻；d为电极间距离；ρ为玻璃的电阻率；S为电极面积。

棒状电极平行插入时（Peyches型）：

$$R=\frac{\rho}{\pi l}ln\frac{d}{r} \tag{5.2-2}$$

式中，R为炉内电阻；ρ为玻璃的电阻率；l为电极插入长度；r为电极半径。

实际熔炉中情况复杂，不能仅由这些公式求得，必须由模拟试验所得的结果乘以安全系数，同时参考实际熔炉的数值，综合考虑后确定。

(3) 直接电阻电熔窑（全电熔窑）运行的特性

在电熔窑运行中，必须使熔化池玻璃液表面始终均匀地覆盖着配合料层；同时，在熔化池边缘区域留出一个窄小的环形缝隙，以利于气体逸出。由于电熔窑中的配合料并不是完全自由地在玻璃液面上浮动，而是不同程度贴附在池壁上，而且配合料覆盖层的密度由于排气情况的不同而不断变化，因此保持玻璃液面的恒定比较困难。

电熔窑的主要控制参数为电流、电压、功率和温度。玻璃液温度的测量通常利用玻璃液电导率与温度的关系，即用电极间形成的电压作为熔化池内玻璃液的温度值。

(4) 电极

电熔窑的电极材料要求具有下列性质：熔点高、高温强度大、耐热冲击性能良好；在熔融玻璃中不受侵蚀，即使稍有侵蚀，也不致影响玻璃的性质和颜色；电阻率比熔融玻璃小，允许使用电流大；与熔融玻璃之间的浸润性能好（接触电阻小）；加工性能好。

电极材料选用石墨、铁、铂、钼和二氧化锡等。玻璃熔体与电极之间的相互作用中，氧化还原很重要，钼呈现出弱的还原作用。对钼电极的侵蚀与玻璃组分有关，必须注意配合料中As、Sb这种变价元素氧化物和比钼离子化倾向小的金属氧化物，目前熔化钠-钙玻璃、硼硅酸盐玻璃的大部分熔炉使用钼电极，铅玻璃（晶质玻璃）采用基本上是中性的二氧化锡电极。

钼电极一般用粉末冶金方法制造、锻压并经表面加工后使用。相对密度10.2，制成板状和棒状。钼从大约700℃开始激烈氧化，必须有相应的冷却设备。棒状电极在炉温升高后插入，工作过程中长度变化，可将电极向炉内推进，板状电极不可能通过这种方法解决，需慎重考虑尺寸。但表面电流密度小时，可取得较均匀的电流分布。电流密度取决于玻璃的种类和其他条件，大致在2.5 A/cm^2以下。

二氧化锡电极用一般制造陶瓷的烧结方法制造，多使用圆柱状或块状。表观密度6.75。因属中性而用于熔融铅玻璃。由于抗机械和热冲击性能差，安装和升温时必须注意。虽然可以不用水冷，但最高使用温度比钼电极低。

几种主要电极的性能比较见表5.2-5。

表 5.2-5 几种主要电极的性能比较

性能	钼电极	二氧化锡电极	石墨电极
对玻璃的氧化和还原性	还原	中性	还原
在还原状态下的稳定性	良好	不良	良好
在高温空气中的消耗率	高	在1 400℃以上时高	可燃烬
对玻璃的着色情况	除了多价元素之外良好	低	除了多价元素之外良好
耐热冲击性能	良好	不良	非常良好
水冷的必要性	有	无	有
电流密度/A·cm^{-2}	2.5	0.3	0.3~0.7
操作所需费用	中等	高	低

3.3 玻璃熔窑用耐火材料

玻璃熔窑的类型取决于玻璃的品种和生产规模，有坩埚窑、电熔窑和连续熔窑（池窑）。这些窑炉所用的耐火材料则取决于玻璃的类形、能源类型以及熔窑结构。以下主要叙述池窑用耐火材料。

3.3.1 与玻璃液接触部分的耐火材料

池窑内从熔化部、冷却部直到成形部的整个窑都与配合料和玻璃液相接触。窑池内进行着配合料熔制成合格玻璃液

的全过程。与玻璃液接触部分的耐火材料包括池壁、池底、加料池、流液洞、冷却部（或工作部）、供料通路等部分。

1）池壁砖　对池壁砖的要求是耐侵蚀，不给玻璃液造成任何缺陷（如条纹、结石、气泡），不使玻璃液着色，有一定抗热震性和较低的导热性。但是对冷却部和成形部用池壁砖的耐蚀性要求不如对熔化部那样高；而在冷却部和成形部用的池壁砖绝对不能使玻璃液产生气泡。

熔化钠-钙玻璃、含硼玻璃的池窑池壁砖可以采用电熔锆刚玉砖。通常采用还原法生产含 ZrO_2 量33%的倾斜浇铸（浇口朝外、放在下面）砖，当然用氧化法生产的更好。熔化无碱或低碱玻璃纤维时，池壁砖材质宜选用AZCS砖或致密锆英石砖，也可用熔融石英砖。法国推出晶相均匀，玻璃相极少的ER1195电熔锆砖（含 ZrO_2 94%～95%），特别适用于熔化硼硅酸盐玻璃，亦可用于熔制含氟、铅、钡等氧化物的玻璃。

2）池底砖　对池底砖的要求是能耐磨且具整体性。多采用多层式复合池底结构，一般是在主体层——黏土大砖的下面砌保温层，在黏土大砖的上面设防护层和耐磨层。防护层用锆英砂捣打料或电熔锆刚玉捣打料。耐磨层（或称铺砌层）在防护层上面，保护捣打池底，直接和玻璃液接触。常用具有良好耐蚀、耐磨性能的电熔AZS砖。在熔制含重金属元素的玻璃（如铅玻璃）或侵蚀极重的玻璃（如乳白玻璃）时，可在原有的防护层、耐磨层上面再加一层防护层和耐磨层。

3）加料池砖　加料池转角砖极易损坏，是池窑薄弱部位之一。常用无缩孔的含 ZrO_2 41%的电熔锆刚玉砖。除转角砖外，其他部位可用普通浇铸的AZS－33砖。下层加料池砖也可用浇注高岭土大砖。

4）流液洞砖　流液洞盖板砖极易损坏，也是池窑薄弱部位之一。通常采用无缩孔的AZS－41砖。国外资料报道可以用耐磨和耐蚀能力比AZS－41砖高3～5倍的无缩孔AZCS砖，但会着色，不能用于熔制透明玻璃。流液洞侧壁砖至少应采用无缩孔的AZS－33砖，熔制硼硅酸盐玻璃时可采用熔融石英砖。

5）冷却池和成形池用砖　与熔化部比较，冷却部中的玻璃或周围的温度都较低，对耐火材料的侵蚀也较小。要用不污染玻璃的耐火材料。表5.2-6为冷却部使用的主要耐火材料。

冷却池可用氧化法生产的AZS－33砖。成形池（如供料道）最好用电熔 $\alpha \cdot \beta Al_2O_3$ 砖或电熔 $\alpha-Al_2O_3$ 砖，在1 300℃以下其耐侵蚀性能优于AZS砖。成形池可用硅线石砖和莫来石砖，熔制硼硅酸盐和中性玻璃时可用AZS－33砖，熔制铅玻璃时可用AZS－33或电熔锆莫来石砖。供料机上易换件，如冲头、料筒、料碗等常用硅线石、刚玉、烧结AZS制品，对硼硅酸盐玻璃适用锆英石制品。浮法玻璃池窑的溢流通道和流槽砖可用电熔AZS砖。玻管成形用的旋转管可用硅线石质或熔融石英质砖。

表5.2-6　冷却部使用的主要耐火材料
（钠-钙玻璃熔窑）

部位	使用的耐火材料
窑拱	硅砖
胸墙	$\beta-Al_2O_3$ 熔铸砖、硅砖
池壁	$\alpha \cdot \beta-Al_2O_3$ 熔铸砖、AZS熔铸砖
池底砖 面砖	砖
池底砖 底砖	砖
	黏土砖

6）电辅助加热熔窑、电熔窑中与玻璃液接触的耐火材料　它们的电阻应比熔融玻璃大得多，对钠-钙玻璃、AZS熔铸砖可完全满足这一要求。对要求电绝缘性的电极托架，使用 $\alpha-Al_2O_3$ 熔铸砖或者 ZrO_2 熔铸砖。

对玻璃纤维而言，当稍有着色也问题不大时，比AZS熔铸砖抗侵蚀、致密的烧结铬砖（Cr_2O_3 92%～96%、气孔率10%～20%、线胀系数 7.5×10^{-5} ～ 8.2×10^{-5}）更适于使用。

3.3.2　与火焰接触部分的耐火材料

熔化部的上部空间为火焰空间。火焰空间的砖体包括窑顶、胸墙、前脸墙、花格墙及小炉部分。

1）窑顶和胸墙用砖　胸墙上使用优质硅砖不是最理想的选择。不少工厂已采用电熔AZS－33砖，尤其是喷火口一面的胸墙。电熔薄壁加筋的AZS碹顶砖，特别适用于窑温超过1 600℃的窑、特大跨度的窑或熔制硼硅酸盐玻璃和铅玻璃的窑。也可用在高温碱蒸气下非常稳定，且抗热冲击性好的 $\beta-Al_2O_3$ 砖，但是，不宜用在料粉飞扬较大的加料口区域。为防止硅砖和电熔AZS砖渗出的玻璃相之间发生接触反应，可用致密锆英石或锆英石灰浆夹在中间作为中性层。最理想的是ER2161砖，可用在条件最苛刻的部位。同时，砖缝处要用优质砌砖火泥。

2）前脸墙和花格墙用砖　前脸墙也是池窑的薄弱部位之一。通常使用电熔AZS－33砖，或将优质硅砖和烧结AZS砖复合使用（如L型吊墙）。

设置于马蹄焰池窑内的花格墙必须用耐高温、耐侵蚀的材质，如采用电熔AZS砖等。

3）小炉用砖　小炉用砖包括成喷火口、小炉颈、喷嘴砖等。其中，喷火口碹砖、小炉斜碹头层砖、小炉底板砖和小炉舌头砖（烧发生炉煤气时）是池窑薄弱部位，在烧发生炉煤气（热负荷小）时可采用硅砖，甚至浇注高岭土砖；在烧高热值燃料（热负荷大）时需用电熔AZS－33砖（最薄弱的部位要用电熔AZS－41砖）。底板砖可用烧结的致密刚玉砖。

3.3.3　蓄热室用耐火材料

蓄热室是余热利用设备，其构造包括外壳和格子体。

外壳的拱顶使用硅砖或高铝砖，受碱性成分侵蚀严重的拱顶，推荐使用不烧镁铬砖。

墙体上部采用高铝砖、不烧镁铬砖，正对高温燃烧气体的炉墙，受强烈的侵蚀，使用不烧镁铬砖的较多。墙体下部用高铝砖、低气孔率的黏土砖，特别是900℃以下的部分使用镁铬砖，以防止硫化物腐蚀。

支撑格子砖的炉条采用低气孔率、高温强度高的黏土砖。

格子砖是蓄热室用耐火材料的重点。格子体的上段受到含碱、SO_3 等的高温气体和配合料粉尘的作用，要求材料耐化学侵蚀能力强、蓄热效率高。蓄热室中从上到下温度逐渐降低，下段格子砖受侵蚀变小，但由上部格子砖产生的荷重增加，除蓄热效率高以外，还要求高温强度大。

目前，格子砖有两大系列。一是碱性系列，上部（约占整个格子体高度的15%～20%）使用含MgO 95%～98%的高纯镁砖或电熔再结合尖晶石砖。中部（约占整个格子体高度的30%～35%）使用含MgO、90%以上的镁砖或者是镁铝砖和镁橄榄石砖。下部（约占整个格子体高度的40%～45%）使用低气孔优质黏土砖。为防止碱性材质与黏土砖之间产生接触反应，可以在中、下部之间采用抗剥落铝砖作为过渡层（约占整个格子体高度的5%～10%）。

锆质系列包括法国西普公司（SEPR）20世纪70年代末推出的十字形电熔锆刚玉格子砖（ER1681），使用寿命可达两个窑期（7年以上）。我国国内采用烧结锆刚玉筒形格子砖。使用时，也分上、中、下三部分（每部分高度基本上与碱性材质相同）。上部用含 ZrO_2 33%的烧结锆刚玉砖，中部用含 ZrO_2 18%左右的烧结锆刚玉砖（通称半锆质砖），下部

仍用低气孔优质黏土砖。使用烧结 AZS 砖，熔化钠钙玻璃时使用寿命在三年以上，熔化高硼玻璃时使用寿命也可达 18 个月以上。

横焰池窑有多对蓄热室，各对蓄热室的温度和侵蚀情况不同，可分别选材，不必强求一致。

蓄热室所使用的主要耐火材料列于表 5.2-7 中。

表 5.2-7 蓄热室使用的主要耐火材料
（钠-钙玻璃熔窑）

部位	使用的耐火材料
拱顶	硅砖、高铝砖、不烧镁铬砖
墙体 上部	高铝砖、不烧镁铬砖
墙体 下部	高铝砖、黏土砖
炉条拱	黏土砖
	高纯镁砖、电熔再结合尖晶石砖、AZS33
格子砖 上部	镁砖、镁铝砖、镁橄榄石砖、AZS18
格子砖 中部	高铝砖 黏土砖
格子砖 下部	

3.3.4 特殊部位耐火材料的选用

池窑的特殊部位包括鼓泡孔、窑坎、电极孔、检查孔、测量孔等。鼓泡孔砖、窑坎砖均可采用氧化法生产的无缩孔的 ZrO_2 41%的电熔锆刚玉砖。电极孔砖除耐蚀、耐磨外，还要有一定抗热震性和较高的电阻，一般采用氧化法生产的无缩孔的含 ZrO_2 41%的电熔锆刚玉砖或用熔融或烧结法生产的致密锆质砖。测量孔、检查孔砖常用订制的含 ZrO_2 33%的电熔锆刚玉砖。

3.3.5 池窑主要耐火材料性能

池窑主要耐火材料及其性质见表 5.2-8～表 5.2-10。

表 5.2-8 用于池窑的主要熔铸耐火材料
（钠-钙玻璃熔窑）

组成和物理性质		AZS 熔铸砖			Al_2O_3 系统熔铸砖			ZrO_2 熔铸砖
		A	B	C	$\alpha-Al_2O_3$	$\beta-Al_2O_3$	$\alpha\cdot\beta-Al_2O_3$	
主要组分/%	SiO_2	15.3	12.5	10.6	0.1	0.1	1.1	3.6
	Al_2O_3	50.0	50.7	47.3	99.3	93.8	95.4	0.6
	Na_2O	1.4	1.8	1.0	0.2	5.4	3.5	0.1
	ZrO_2	33.2	36.4	41.0	—	—	—	93.8
耐火度（SK）		36	36	36	39 以上	39 以上	39 以上	39 以上
体密度		3.4	3.5	3.7	3.5	2.9	23.2	5.6
抗压强度 /10^8 Pa		3.5	3.2	3.0	2.5	0.3	2.0	5.0
热膨胀系数（100℃）/%		0.8	0.8	0.8	0.77	0.65	0.70	0.65
电阻率（1 000℃）/Ω·cm		250	200	600	8 000	—	50	8 000

表 5.2-9 用于池窑的主要酸性、中性耐火材料
（钠-钙玻璃熔窑）

组成和物理性质（质量分数）/%	硅砖		黏土砖		锆英石砖	高铝砖
	A	B	A	B		
SiO_2（wt%）	97.10	95.3	54.2	53.4	32.6	26.3
Al_2O_3	0.10	0.9	39.5	37.8	0.2	69.4
Fe_2O_3	0.60	0.8	1.5	2.4	0.1	1.0
CaO	2.07	2.4	—	—	ZrO_2 66.2	—
Na_2O	0.01	0.07	—	—		—
K_2O	0.01	0.18	—	—		—
耐火度（SK）	34	32	34	34	36	38
体密度	1.84	1.88	2.24	2.05	3.64	2.55
气孔率/%	18.3	21.5	15.6	24.3	20.5	15.9
抗压强度 /MPa	43	50	56	31	85	80
热胀系数（1 000℃）/%	1.28	1.25	0.52	0.60	0.36	0.62
荷重软化点（0.2 MPa，T_2）/%	1 695	1 635	1 500	1 390	1 650 以上	1 650 以上

表 5.2-10 用于池窑的主要碱性耐火材料
（钠-钙玻璃熔窑）

组成和物理性质（质量分数）/%	镁砖			镁铬砖		不烧镁铬砖
	A	B	C	A	B	
SiO_2	0.5	2.7	3.0	1.5	1.7	4.1
Al_2O_3	0.2	0.6	0.6	6.7	8.1	17.0
Fe_2O_3	0.3	0.2	0.3	3.8	4.5	9.5
CaO	1.0	1.2	1.0	0.7	0.7	0.7
MgO	98.0	96.3	95.1	78.6	74.5	44
Cr_2O_3	—	—	—	8.6	10.3	21.7
耐火度（SK）	40 以上	40 以上	40 以上	40 以上	40 以上	40 以上
体密度	2.95	2.85	2.85	3.00	3.00	3.10
气孔率/%	16.0	17.0	17.5	17.0	17.0	9.5
抗压强度 /MPa	55	65	70	45	50	75
热胀系数（1 000℃）/%	1.3	1.2	1.3	1.1	1.0	0.80
荷重软化点（0.2 MPa，T_2）/℃	1 650 以上	1 650 以上	1 630	1 650 以上	1 650 以上	1 610

3.4 燃料与燃烧

玻璃工业窑炉的热源有燃料和电两种，以燃料为主。因此了解各类燃料的热工特性、燃烧过程及燃烧设备的特点，从而合理地选用燃料、燃烧设备及组织燃烧过程，达到高产、优质、低消耗的生产效果是非常重要的。

3.4.1 燃料的种类

燃料按状态不同，可分为固体、液体和气体燃料三类。固体燃料有木柴、可燃页岩和煤。根据埋藏时间（碳化程度）的不同，煤又可分为泥煤、褐煤、烟煤和无烟煤。目前玻璃窑炉用固体燃料，以烟煤、无烟煤为主。液体燃料有石油（原油）及石油加工产品等。玻璃窑炉用液体燃料主要为重油。气体燃料有天然气及人造煤气。人造煤气种类很多，如石油气、焦炉煤气、高炉煤气、水煤气、发生炉煤气及城市煤气等。玻璃窑炉用气体燃料，以天然气、液化石油气和发生炉煤气较多。

3.4.2 燃料的组成

随燃料种类的不同，燃料的组成也不同。

1）固体、液体燃料的组成　固体、液体燃料组成的表示方法包括元素分析法和工业分析法。用碳（C）、氢（H）、氧（O）、氮（N）、硫（S）五种元素及部分矿物杂质——灰分（A）和水分（W）表示燃料组成的分析方法叫元素分析法，通常用于燃料燃烧计算中。由挥发分（V）、固定碳（FC）、灰分（A）及水分（W）等来表示固体燃料组成的方法叫工业分析法。固体或液体燃料的组成常用质量百分含量表示。

2）气体燃料的组成　气体燃料简称煤气，它是由可燃气体与不燃气体两部分所组成。可燃成分主要是 CO、H_2、CH_4 与其他烃类（饱和烃类和 C_2H_6、C_3H_8 等）及 H_2S 等；不燃成分为 CO_2、H_2O、、N_2、O_2 及 SO_2 等。气体燃料的组成，通常用干气体的体积百分含量表示。

当煤气的组成为干煤气组成时，在进行燃烧计算前，需将其转换为湿煤气组成。

3.4.3 燃料的热工性质

(1) 燃料的通用热工性质——发热量（热值）

单位质量或体积的燃料完全燃烧，当燃烧产物冷却到燃烧前的温度（20℃）时所放出的热量称为燃料的发热量或热值。燃料的热值有高位热值（Q_{GW}）与低位热值（Q_{DW}）两种，高位热值是指燃烧产物中的 H_2O 已冷凝为 0℃的液态水。而低位热值是指燃烧产物中的 H_2O 变成 20℃水蒸气状态，而 0℃的水汽化为 20℃的水蒸气时需吸收热量，此时燃料燃烧放出的热量一部分被水汽化所吸收，故热值降低。在燃烧计算中均用低位热值。

燃料的热值可以用专门的量热计测定，也可根据燃料的组成计算。根据燃料组成计算热值时，可按经验公式进行。

(2) 固体燃料的其他热工性质

1）挥发分　挥发分含量，影响到燃烧时火焰的长度及着火温度。一般说来，挥发分含量高，火焰长，着火温度低，易着火。

2）结渣性　与煤中灰分的组成有关。衡量指标包括变形温度（t_1）、软化温度（t_2）、熔化温度（t_3）。通常判断燃料是否易结渣时，t_2 是比较重要的煤质指标。判断煤种是否能液态排渣时，常使用 t_3 的数值。

3）水分　煤中水分不宜高，水分存在，降低发热量，亦不利于着火，且使炉温降低，并增加烟气带走热量。但烧较碎的煤时，适当加入水分（<8%），可减少机械不完全燃烧热量，使煤渣较疏松，易于处理。

4）可燃硫含量　可燃硫存在，燃烧后生成 SO_2，影响产品质量。部分 SO_2 氧化生成 SO_3，SO_2 及 SO_3 遇水汽形成酸雾，还会腐蚀金属管道或设备。SO_2 存在能降低烟气的露点。排出的烟气中含有酸雾，则使大气污染，直接影响人体健康和植物生长。一般要求含硫量小于1%。

(3) 液体燃料的其他热工性质

1）黏度　对重油的装卸、存贮、过滤、输送及雾化均有较大影响。我国重油常用的黏度标准是以恩氏黏度（°E）来表示。重油的黏度不仅和原油的产地和加工过程有关，还受温度的影响，温度高，黏度降低。温度过低，黏度过大，会使装卸、过滤、输送困难，雾化不良；温度过高，则易使油剧烈气化，造成油罐冒顶，发生事故，亦易使喷嘴发生气阻现象，使燃烧不稳定。

2）闪点　油类加热到一定温度，表面挥发逸出油蒸气至空气中，当火焰接近时，会闪现短暂的蓝色亮光，这时油的温度叫"闪点"，它是接近燃烧的象征，是油类易燃性能的指标。原油的闪点一般在 40～60℃，重油的闪点一般为 80～300℃。

3）凝固点　当油类完全失去流动性时的最高温度叫凝固点。我国生产的重油的凝固点一般为 30～45℃，原油的凝固点在 30℃以下。

4）密度　重油的密度与温度有关，常随温度的增加而密度略为减小。

5）比热容和热导率　重油的比热容随容重油的密度增加而减小，随温度增加而增大。重油的比热容一般为 1.88～2.1 kJ/（kg·℃）。重油的热导率与油品及温度有关，一般变动不大，在 0.128～0.163 W/（m·℃）间。

6）水分　重油中含水，对燃烧不利，不仅降低燃料的发热量，而且当水分过高时易产生"气塞"现象，使燃烧火焰不稳定，故贮油罐应经常排水，使油中含水量在2%以下。

7）机械杂质　机械杂质易磨损油泵及导致管路或喷嘴堵塞，故在进油泵及喷嘴前，须经过滤器除去机械杂质。

(4) 气体燃料的其他热工性质

包括煤气的分子量、密度、平均比热容等。

3.4.4 燃烧过程

燃烧是指燃料中的可燃物与空气产生剧烈的氧化反应，产生大量的热量并伴随有强烈的发光现象。燃烧有两种类型，一种是普通的燃烧，亦即正常的燃烧现象；另一种是爆炸性燃烧。一般窑炉中燃料的燃烧，属于普通（正常的）燃烧。燃烧的条件，除要有燃料及空气存在外，尚需考虑着火温度、着火浓度范围和火焰传播速度。

(1) 气体燃料的燃烧

气体燃料的燃烧过程主要包括混合（燃料与空气的混合）、着火和燃烧三个阶段。其中混合过程是气体燃料燃烧过程的主要矛盾所在。混合速度和混合完全程度对燃烧速度和燃烧完全程度起决定作用。

燃烧方法，根据煤气和空气的混合情况不同可分为三类：长焰燃烧（扩散式燃烧）、短焰燃烧和无焰燃烧。

气体燃料的燃烧设备简称煤气烧嘴或煤气燃烧器，有时亦叫煤气喷嘴。根据烧嘴内煤气与空气混合情况不同而产生的火焰情况可分为长焰烧嘴、短焰烧嘴及无焰烧嘴三种类型。玻璃池窑的小炉结构属于短焰烧嘴的类型，因在小炉内煤气与空气已部分混合。常用的无焰烧嘴为喷射式烧嘴，利用煤气喷射时所形成的抽力吸入空气。

玻璃工业窑炉上应用的其他类型烧嘴还有平焰烧嘴、浸没式烧嘴、低 NO_x 烧嘴等。国外在20世纪50年代后期，国内在70年代末在玻璃池窑上应用浸没式烧嘴，即一种带有空气冷却套的烧嘴，由池底或池壁伸入玻璃液内，当煤气和空气在烧嘴内混合燃烧后，燃烧气体以 1 650℃的高温，高速喷入玻璃液中，搅动玻璃液。高温气体对玻璃液的加热方式，不但靠辐射传热，在很大程度上靠对流换热来熔制玻

璃，这就改善了火焰与玻璃液之间的传热，加快了配合料的熔化速度，提高了池窑的熔化能力和热效率，降低了燃料消耗。

低 NO_x 烧嘴是为了适应环境保护、减少污染而发展起来的一种新型煤气烧嘴。目前使用的低 NO_x 烧嘴有分段燃烧式低 NO_x 烧嘴、烟气再循环式低 NO_x 烧嘴、SNT 型烧嘴和 SRG 型烧嘴，前两种类型的烧嘴比较成熟。

(2) 液体燃料的燃烧

1) 重油的燃烧　雾化燃烧法是将重油喷成雾滴，再与空气混合燃烧。喷成雾滴的目的是为了极大地增加与空气的接触面积。雾化燃烧法在玻璃窑炉中获得广泛采用。

雾化燃烧法的正常燃烧过程可概括成：雾化→蒸发（成气）→混合（与空气）→着火燃烧。雾化阶段是整个燃烧过程的关键。雾化的好坏影响极大，轻则增加油耗，重则影响生产。

目前，采用机械雾化（即间接法）、介质雾化（即直接法）以及一些强化雾化的方法。例如，将重油经 1 400～3 300 G 的强磁场磁化处理。国外把重油磁化看作是一种新颖、简易的节油方法。我国的玻璃厂已开始采用重油磁化措施，设备是用国产的 D－C－Ⅰ型和 D－C－Ⅱ型重油磁化节油器。

燃油喷嘴是使重油雾化，进一步着火燃烧的工具，也是形成具有一定形状、长度、方向的火焰的工具。与雾化方式相对应，目前有机械雾化喷嘴、低压雾化喷嘴、中压雾化喷嘴和高压雾化喷嘴四类。低压雾化喷嘴常用于退火窑、供料通道中；高压雾化喷嘴常用于池窑、坩埚窑中。目前国内喷枪主要采用国产 CPA 型，该喷枪是针对我国玻璃熔窑使用的基本上是高黏度、高水分、多杂质的重油而设计的。

2) 乳化油燃烧　在燃料油中掺水并混合均匀后的液体称为乳化油。一般有三种类型：油包水型，水包油型，多重型。目前所用乳化油主要是油包水型。目前最常用的乳化技术是超声波乳化器，如悬臂式簧片超声乳化器等。连续乳化流程有管道乳化（乳化器装在输油管道中）和油罐乳化（乳化器装在油罐中）两种装置，管道乳化装置广泛用于工作压力小于 10atm 的中小型供油系统中。

烧乳化油后取得的效果有：节油、火焰变短发亮、刚性增强，基本消除了化学不完全燃烧、减少雾化介质量和助燃空气量、降低雾化介质压力、减少烟气带走的热损失、烟气内 H_2O 含量增加、加强辐射传热、减轻公害。

(3) 固体燃料的燃烧

玻璃工业的坩埚窑通常采用煤为燃料。采用的燃烧方法主要是层燃，即把块煤放在炉篦上铺成一定厚度的煤层进行燃烧。层燃燃烧有三项主要操作：加煤、拨火和除渣。根据是否采用机械完成这些操作，分为机械化燃烧室、半机械化燃烧室和人工操作燃烧室。关于坩埚窑的具体内容见 3.2 节。

3.5 玻璃生成反应

玻璃熔制包括一系列物理、化学、物理化学的现象和反应，大致可以分为五个阶段：硅酸盐形成、玻璃形成、澄清、均化和冷却。其中，一般将前两个阶段，即配合料熔化、固相消失之前的反应过程称为玻璃生成反应。

从反应机理考虑，一般可将上述玻璃生成反应划分为下列过程：①吸附水的蒸发；②原料分解产生 CO_2、SO_2、SO_3、H_2O 等气体；③固相反应产物的生成；④低共熔和初始液相的生成；⑤固相在液相中的熔化；⑥Na_2O、B_2O_3 等成分的挥发；⑦气体饱和、气体的产生。其中，①～④以固相反应为主，⑤～⑦以固相在液相中熔化为主。这些过程是复杂的反应，与配合料组成的性质有关，因此在每种实际的配合料中不一定按上述顺序发生，可以是平行或先后发生，同时也可出现澄清和均化现象，发生上述反应的温度也可能是不同的。

3.5.1 玻璃生成反应的研究方法

玻璃生成反应是非常复杂的现象，采用不同的实验方法，从各个不同的角度对反应机理进行探讨是极其重要的。对于不同温度范围的玻璃生成反应，有不同的研究方法。对于 1 000℃以下的反应，差热分析（DTA）、热重分析（TGA）等方法比较适宜于研究玻璃生成初期共熔体的形成及固相反应情况。高温显微镜、X 射线衍射对残余硅砂进行定量，适宜于研究中温（800℃～1 400℃）区域玻璃生成的初期反应。在高温区域（1 300℃以上），测定高温熔化条件下残余硅砂的减少速度的方法能够推断玻璃生成反应过程的快慢。对反应发生发展的全过程进行观察及摄影记录，有助于更清楚地了解反应的不同阶段。

3.5.2 玻璃形成动力学

从动力学角度考虑，玻璃生成反应的速度与配合料组成、原料颗粒度、反应温度、助熔剂等因素有关。固相反应产物生成以后的反应受扩散过程支配。从固相向液相转化和平衡的主要条件是温度，只有在温度足够的条件下，配合料才能完全转化为玻璃液。

实际上，对固相在液相中的熔化，熔化速度最慢的石英颗粒的溶解过程是其主要部分，均在 850℃以上进行。石英颗粒在熔体中的溶解过程分为两个阶段，即首先是固体表面发生溶解，而后溶解的 SiO_2 自砂粒表面向硅酸盐熔体进行扩散。两个阶段的速度是不同的，而熔化过程的动力学是以这两个阶段速度之比值为转移的。根据多相过程动力学的扩散学说及实验数据，扩散阶段是过程中进行得最慢的阶段，因此固体的溶解速度取决于扩散速度。

Na_2O-SiO_2 系统或 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系统玻璃熔体中，900～1 500℃范围内、石英的溶解受扩散过程支配。玻璃形成过程的速度与石英颗粒的关系如包特文金公式所示：

$$\tau = K_1 r_0^3 \tag{5.2-3}$$

式中，τ 为玻璃生成时间，min；r_0 为颗粒半径，mm；K_1 为与玻璃组成及实验温度有关的系数。

可见，石英颗粒越小，反应时间越短，玻璃生成速度越快，但如果颗粒过细（颗粒直径 < 0.06 mm），细粒可以结团成块，其效果反而如同大颗粒一般。在 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系统玻璃中，提高温度并减小颗粒尺寸，溶解时间迅速地变短。

通过实验，Turner 等对 $Na_2CO_3-SiO_2$ 和 $CaCO_3-SiO_2$ 系统分别得出固相反应公式如下：

$$-\lg(1-x) = kt, \quad \lg x = k\lg t + \text{const} \tag{5.2-4}$$

式中，x 为碳酸盐分解率；t 为时间；k 为常数。

境野等人研究了 $Na_2OL\text{-}SiO_2$ 系统的固相反应，通过改变 SiO_2 的粒径、Na_2CO_3 同 SiO_2 的混合比以及反应温度，对 $Na_2O\text{-}SiO_2$ 系统推导出与实验值相当一致的速率方程式，Jander 从 $CaCO_3\text{-}SiO_2$ 等系统的研究导出如下方程式。

$$(1-\sqrt[3]{1-x})^2 = R\,(D/R_0^2)\,t \tag{5.2-5}$$

式中，x 为分解率；D 为扩散系数；R_0 为颗粒半径。

Krager 等人认为上式右边的 t 用 $\lg t$ 代替，与实验值更加一致，Abd－El－Moneim 等就 SiO_2 和 Na_2O、CaO、B_2O_3 等系统，在 600～900℃、100℃范围内，得出下面两式。

$$R\,[1-(m/M)^{1/3}]\lg a = \lg t + \text{const} \tag{5.2-6}$$

$$1-(m/M)^{1/3} = Bt \tag{5.2-7}$$

式中，R 为颗粒半径；M、m 为时间 0，t 时的 SiO_2 量；t 为时间；a、B 为常数。



3.5.3 钠钙硅酸盐玻璃的生成反应

实用玻璃的配合料，一般都是三组分以上的混合物，如普通钠-钙硅酸盐玻璃等。普通钠-钙硅酸盐玻璃生成反应的基本状况大致是：配合料加热时，开始主要是固相之间反应，有大量气体逸出。一般碳酸盐能直接分解，放出 CO_2，其他化合物与 SiO_2 相互作用才分解。随后 SiO_2 和其他组分开始相互作用，形成烧结产物，之后开始出现少量液相。一般是形成低温共熔物，如 $CaNa_2(CO_3)_2-Na_2CO_3$、CaF_2-CaSO_4，促进配合料的熔化。反应转向固相与液相之间进行。这些少量液相与固相进行反应，变成另一新相，即产生中间产物。这时，固相向液相的转化是主要的。液相不断扩大，配合料的基本反应大体完成，变成了由硅酸盐和游离 SiO_2 组成的不透明烧结物，硅酸盐形成过程基本结束，配合料经熔化基本已为液相。然后，过剩的石英颗粒溶解于熔体中，液相不断扩大，直至全部固相转为玻璃液相，成为有大量可见气泡的不均匀的 透明玻璃液。此时，固相的溶解速度是主要的。

Wilburn 等认为对 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系统玻璃，固相反应主要是 $Na_2Ca(CO_3)_2$、Na_2CO_3 和 $CaCO_3$ 共熔物的生成和它们与 SiO_2 的反应，这些反应在 700～900℃之间进行。Mulkeji 认为包括 $NaCa(CO_3)_2$ 和共熔物的反应（约 780℃）、SiO_2 和 $Na_2Ca(CO_3)_2$ 的二次反应（约 850℃）。$Na_2O-CaO-SiO_2$ 系统玻璃生成反应可以用下列过程及反应式表示：

1）加热到 100～120℃时，配合料的水分蒸发；

2）低于 600℃由于固相反应碳酸钠－碳酸钙的复盐生成（熔点 813℃）

$$CaCO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaNa_2(CO_3)_2$$

3）575℃发生石英的多晶转变，伴随着体积变化产生裂纹，有利于硅酸盐的形成

$$\beta-石英 \rightleftharpoons \alpha-石英$$

4）600～830℃左右，由于 $CaNa_2(CO_3)_2$ 与 SiO_2 作用产生的 CO_2 开始逸出

$$CaNa_2(CO_3)_2 + 2SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CaSiO_3 + 2CO_2\uparrow$$

5）720～900℃时，碳酸钠和二氧化硅反应

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

6）740～800℃时，$CaNa_2(CO_3)_2-Na_2CO_3$ 低温共熔物形成和熔化，与 SiO_2 开始作用；

7）813℃时，$CaNa_2(CO_3)_2$ 复盐熔融；

8）855℃时，Na_2CO_3 熔融；

9）912℃和 960℃时，$CaNa_2(CO_3)_2$ 和 $CaSiO_3$ 相继分解；

10）约 1 010℃时，$CaO + SiO_2 \rightleftharpoons CaSiO_3$；

11）在 1 200～1 300℃时，形成玻璃，并且进行熔体的均化。

3.6 澄清和均化

澄清就是指从熔融的玻璃中排除气泡的过程，而均化就是指把线道、玻筋条纹等缺陷减少到容许程度的过程。

3.6.1 玻璃液的澄清

（1）玻璃液中的气体

1）玻璃液中气体的来源　在玻璃生成反应过程中，由于配合料各组分的分解和挥发组分的挥发等放出大量气体。这些气体的一部分在玻璃生成反应结束后，以气泡形式残留在玻璃液中；同时，某些组分的分解温度高，分解气体延缓，配合料操作中有气体带入，以及玻璃液和耐火材料、金属界面相互作用生成的气体等，都会使玻璃液中产生气泡。

2）气体的种类及存在的状态　玻璃液中气体主要是 CO_2、O_2、N_2、H_2O、SO_2、CO 等，主要有三种存在状态：一部分是眼睛可见的气泡，一般直径在 1～2 mm 以下的称"气泡"（blister），在此以下的称"灰泡"（seed）；一部分以化学结合状态存在于玻璃中（化学溶解），包括吸附在玻璃熔体表面；另一部分以分子状态存在（物理溶解）。达到过饱和状态时，气体以气泡形式出现在玻璃中，与气体有关的还有消除气泡后的玻璃在一定的温度和气氛条件下再次出现气泡的再生气泡现象；失透的晶体周围出现的气泡等。玻璃中气泡的气体成分见表 5.2-11。

表 5.2-11　玻璃中气泡的气体成分（质谱测定）

玻璃种类	体积 /μL	压力 /kPa	气体成分（体积分数）/%									
			H_2	CH_4	N_2	CO	O_2	H_2S	Ar	CO_2	SO_2	析出物质
显像管	310	33			95.4				1.3	3.3		
管屏	47	36			97.0				1.3	1.7		
	70	30			76.9				1.3	1.8		
管锥	860	29				51.2			0.1	6.0		
浮法玻璃	150	20			56.6				0.7	42.7		
A厂	6 400	20			91.2				0.1	0.1	8.6	S
B厂	23	14			46.7					53.3		不明物质
	15	8			85.7					14.3		不明物质
C厂	270	23			13.0	20.5		23.1	0.2	9.5		
D厂	210	2			21.6					17.3	61.1	S
眼镜玻璃	11	29			3.7		96.3					
	10	42			10.0		90.0					
光学玻璃	19	27										
	84	32										
耐热镍铬合金丝	48	30			2.8		96.4					
和玻璃界面产生的气泡	14	30			28.0		72.0					
二氧化硅结石周围的气泡			98.9		1.1							

气泡是玻璃制品的一种缺陷，降低玻璃的质量。用尽可能短的时间减少或消除溶解的气体或气泡，是玻璃制造中的一个重要工序。

（2）玻璃液澄清过程

澄清主要指下列两个过程。

1）大的气泡长大，上升到玻璃液面逸出　该过程通常在熔化部进行。等温等压下，使玻璃液中的气泡变大有两个因素：多个小气泡集合成一个大气泡；玻璃液中溶解的气体

渗入气泡，使之扩大。前者多通过机械搅拌的方式实现；后者主要采用在玻璃原料中添加少量的 Na_2SO_4、As_2O_3、Sb_2O_3、$NaNO_3$、氟化物、磷酸盐等澄清剂的方法。

2）使小气泡中的气体组分溶解而消失 各种气体在玻璃液中的溶解度不同，气泡中的分压也不同。气体由分压较高的相进入分压较低的相。

在玻璃液中的可见气泡、玻璃液中的气体、炉气之间存在着平衡关系：如果玻璃液中气体的分压大于气泡内气体的分压，则气泡就要从四周玻璃液中吸取气体。玻璃液中溶解气体的饱和程度越大，玻璃液中气泡内气体的分压越低，则气体增长的速度也越大，气泡增大而上升。如果气泡内气体的分压大于玻璃液中溶解的气体的分压，则气泡内的气体将被溶解而使气泡变小，甚至完全溶解而消失。可见气泡内含有的气体种类越多，每种组分分压越小，吸收玻璃液中相应组分的能力越大，气体的排出越容易。但是，炉气压力不能太大，必须保持稳定，才有利于气泡的排出。

（3）玻璃液澄清过程的动力学研究

玻璃液澄清过程包含着复杂的物理和化学反应，许多玻璃科学工作者对玻璃液澄清过程的动力学进行了大量的研究。

1）气泡的生成和长大 气泡的生成可以看作是热力学上的新生相。当气体在玻璃液中达到过饱和状态时，热力学稳定状态就要减少，溶解于玻璃液中的气体从液相转为气相的倾向增大，在一定条件下形成核泡，随着玻璃液中气体向核泡扩散而使核泡逐渐成为大泡。

2）影响气体排除的因素 气泡的大小、玻璃液的黏度是气泡能否漂浮到液面破裂的决定因素。

气泡的大小和玻璃液的黏度，可用 Stokes 定律计算。

$$V = (2/9)\ r^2 g\ (d - d')\ /\eta \tag{5.2-8}$$

式中，V 为气泡上升速度，cm/s；r 为气泡半径，cm；g 为重力加速度，cm/s²；d，d' 为熔融玻璃和气泡中气体的密度，g/cm³；η 为熔融玻璃的黏度，g/（cm·s）。

气泡半径影响很大，温度影响玻璃的密度和粘度，也是一个主要因素。

平板玻璃在熔融温度时，直径 1 mm 和 0.1 mm 气泡的上升速度分别为 50 cm/h 和 0.5 cm/h。玻璃在熔窑内的停留时间大约为 10 h 左右，除表面层以外，微小气泡不能逸出消除。

气泡在玻璃中溶解的起因是气泡内气体浓度和玻璃中的平衡浓度差，是一个主要由扩散支配的过程。它受上述浓度差、起始气泡直径、气体扩散系数、气体密度、玻璃密度、粘度、气泡和玻璃界面间的表面张力的影响。

玻璃液中气泡的消除与表面张力所引起的气泡内压力的变化有关，玻璃液中溶解的气体与玻璃液中气泡内气体的压力达到平衡时，气泡内气体的压力可用下式表示。

$$p = p_0 + \rho g h + (2\sigma / r) \tag{5.2-9}$$

式中，p 为气泡内的气体压力；p_0 为玻璃的外压力；ρgh 为玻璃的静压力；σ 为气泡和玻璃界面的表面张力；r 为气泡半径。

对直径 10 μm 的气泡，若具有约 30 Pa 的表面张力，压力则约为 $6 \times 1.01 \times 10^7$ kPa，这样小的气泡很容易溶解于玻璃液中。

（4）加速玻璃液澄清及澄清剂的运用

1）配合料的气体率 配合料的气体率过大，熔制时形成泡沫过多，澄清时间延长且气泡难以消除；气体率过小，玻璃液不能强烈翻腾，气泡难以排除；配合料如果分层，在熔制时将发生局部化学反应的迟缓现象，形成大量小气泡，不易澄清。

2）熔制制度 澄清温度的过低或过高，澄清时间的不足或过长，都不利于澄清。澄清时间受原料的颗粒度和种类、熔融温度、气氛、玻璃成分和黏度、澄清剂的种类和添加量等的影响。Cable 等在 1 400～1 450℃ Na_2O-CaO-SiO_2 系统玻璃中得出下列结果，280 μm 以下气泡的个数的对数与时间成反比关系，达到气泡个数为 1 个/cm³ 所需的时间，不加澄清剂时为 133～77 min，添加 0.5% As_2O_3、1.0% $NaNO_3$（引入 Na_2O）时为 87～56 min。根据 Mulfinger 等的结果，1 200～1 550℃时 Na_2O-K_2O-B_2O_3-SiO_2 系统玻璃和硼硅酸盐玻璃中气泡的个数以及玻璃中所含 O_2、N_2、SO_2 体积的对数，与温度、时间成反比例。

温度升高使澄清时间显著地缩短。Lyle 的结果为：各种玻璃在 1 400℃和 1 500℃的澄清时间分别为 200～400 min 和 20～50 min。Cable 等对 Na_2O-CaO-SiO_2 系统玻璃的研究得出，1 450℃时的澄清速度约为 1 400℃时的 2 倍。

窑内气体组成或压力保持稳定是很重要的，否则会破坏已建立的平衡状态，不利于玻璃液的澄清。窑内必须保持微正压或微负压。

3）加速澄清的方法 加速玻璃液澄清的方法有：延长熔制时间，提高澄清温度，使玻璃液沸腾搅拌、鼓泡、施以高压或真空、采用超声波及澄清剂等。

4）澄清剂及其作用机理 玻璃行业中，根据产生的气泡种类分类，主要有氧澄清和硫澄清两大类。氧澄清以三氧化二砷（白砒）和三氧化二锑为代表，伴用一部分硝酸钠（或其他硝酸盐），使 As_2O_3、Sb_2O_3 在低温时吸收它们放出的氧气转变为 As_2O_5、Sb_2O_5，这些高价氧化物在高温时放出澄清用的上升氧气气泡。硫澄清是利用三氧化硫在玻璃液中的溶解度与玻璃液的氧化还原势有关的基本特征，使窑炉澄清区的玻璃液不仅保持高温而且相对偏还原，玻璃液中的三氧化硫过饱和，从而放出能上升的三氧化硫气泡使玻璃澄清。芒硝、硫酸铵、石膏或重晶石是常用的澄清剂。其他较常用的澄清剂有食盐及氟化物等。

3.6.2 玻璃液的均化

玻璃熔融过程中，由于原料的颗粒度、混合均匀度、熔融分层、成分挥发、耐火材料侵蚀等，引起内部的化学不均匀性。不均匀性以条纹等缺陷形式存在。因此，为了获得纯净均匀的优质玻璃液，就必须消除玻璃液中的气泡及不均匀体。均化通过减少熔化条件引起的不均匀以及消除已产生的不均匀来实现。

1）不均体的溶解与扩散过程 不均体与玻璃液存在温度差与浓度差，从而引起分子扩散，使组分趋于一致。玻璃液是黏性介质，在黏性或静止的玻璃液中，扩散速度很小。在熔制普通玻璃的平均熔化温度下，熔融玻璃液的离子扩散系数为 10^{-6} cm/s，消除 1 mm 宽的线道所需的时间为 10^6 s 以上。要提高离子扩散系数，需要提高熔化温度，降低玻璃液黏度，但受制于耐火材料的质量。

平板玻璃熔化条件和均匀度的关系，用离心密度分离法进行研究。根据 Tooley 等的研究，1 400℃熔融 16 h 玻璃的均匀度得到迅速改善，以后基本上不变。1 330℃熔化4 h均匀度最好，以后稍有下降。

2）玻璃液的对流均化过程 在玻璃池窑的不同部位存在温度差，从而导致对流；在流动玻璃液中均化比静止玻璃液中的均化速度快，提高温度比延长时间更有效。

均化可通过条纹的尺寸和组分差的降低进行，这是由于条纹被拉伸变薄和扩散。池窑内玻璃流动存在着速度梯度，玻璃所出现的立方体条纹，随着时间的增加，由于流体剪切力引起拉伸和变薄，Rhiel 给出最一般的解析式。

$$\frac{\delta}{\delta_0} = \left(\frac{V}{V_0} \times \frac{1 - \cot^2 \alpha_0}{1 + (V/V_0)^2\ (\cot\alpha_0 + b_0 t)^2} \right)^{1/2} \tag{5.2-10}$$

$$\cot\alpha = (V/V_0)^2 (\cot\alpha_0 + b_0 t) \tag{5.2-11}$$

$$c/c_0 = \mathrm{erf}(1/4\sqrt{Z}) \tag{5.2-12}$$

$$z = \int_0^t D(\delta/\delta_0)^2 dt/\delta_0^2 \tag{5.2-13}$$

式中，δ_0、δ 为时间0和 t 时条纹的厚度；V_0、V 为时间0、t 时玻璃的流速；α_0、α 为时间0、t 时液流的速度梯度；c_0、c 为时间0、t_0 时条纹和基质玻璃的浓度差；D 为条纹组分的扩散系数。

沿着池窑的流股，根据上述公式，可计算玻璃中条纹的厚度和浓度。起始厚度1 mm的 Al_2O_3 条纹，1 h后的厚度变为原始值的1/10，6.5 h后浓度差变为1/10。达到这些数值的时间大约是仅依靠扩散所需要时间的1/100。

通过合理控制玻璃液流，特别是在具有一定速度梯度时，基于玻璃受到不同剪切力的作用，使条纹拉长，不仅增加了扩散面积也增大了浓度梯度，促进了扩散均化，但是对耐火材料的冲刷侵蚀严重，会导致产生新的不均匀体，尤其在光学玻璃中不采取这种方式。

3）因气泡上升而引起的搅拌均化过程　澄清促进均化。气泡上升，带动气泡附近玻璃液流动，引起翻滚，其断面上产生速度梯度，导致不均体拉长；若气泡上升时遇到不均体，由于气泡上升给予不均匀体以拉力，使之拉成线状，有利于均化。

4）由于表面张力引起的均化过程　Silvermann认为与黏度比较，条纹与基质玻璃界面间的表面张力对均化的影响更大，表面张力大的条纹，均化更困难。

如果玻璃液的表面张力小于不均匀体的表面张力，不均体的表面积趋向于减少，不利于均化；而且不均体的表面张力很大，即使受到剪切力，也不易拉长。如果玻璃液的表面张力大于不均体的表面张力，不均匀体易于在液面上流散、铺展开，逐渐下沉，与下层玻璃液相混合，有利于均化。

5）人工促进均化　为了达到条纹均化、温度均匀的玻璃液流出，往往在池窑的通道、供料部位安装搅拌器。设置位置和形状因目的而异，搅拌器的数量以及使用温度范围、浸入深度、转速、转动方向等都事先设定，在最佳的条件下运转。除机械搅拌外，还可以采用辅助电熔加热、鼓泡澄清等各种措施，以促进玻璃液的均化。

3.7　富氧燃烧与全氧燃烧

玻璃熔窑中，燃料燃烧所需的氧气由空气提供，而自然状态下空气中的氧气含量仅为21%。因此，在空气助燃的燃烧过程中，空气中70%的氮气是有害无益的：第一，加热后，大量的氮气作为废气（烟气）排入大气，造成大量的热量损失；第二，氮气在高温下与氧气反应，生成氧化氮气体，排入大气后易形成酸雨，造成环境污染；第三，约占烟气75%的氮气流过蓄热室、烟囱等设备后，不仅携带更多的粉尘，而且容易造成设备腐蚀，缩短使用寿命。

富氧燃烧和全氧燃烧的基本原理，就是增加助燃空气中氧气的含量，并使之充分燃烧。富氧燃烧是在喷枪下方通过喷嘴向熔窑喷入富氧气体，使燃烧空气中的氧气含量大大高于自然状态，具有提高火焰温度、加快燃烧速度、降低燃料燃点温度、增加热量利用率的特点。全氧燃烧是以高纯氧气作燃油雾化介质，或与燃气在喷枪内混合，经充分雾化或混合的燃料-氧气由喷枪喷入玻璃熔窑，形成燃烧火焰，亦称“燃料-氧气”燃烧。

富氧燃烧与全氧燃烧技术的优点如下。

1）节能　全氧燃烧比富氧燃烧的节能效果更为显著，前者能达到20%以上，后者能达到10%左右。

2）减少废气和粉尘排放　采用全氧燃烧技术，每吨玻璃的氧化氮排放量可减少70%左右，最高可减少95%，为0.25 kg；粉尘排放量可减少60%左右，最高可减少70%以上，为0.1 kg。

3）采用全氧燃烧技术，熔化率和产量可提高25%左右。

4）改善玻璃熔化质量。

5）废气和粉尘排放减少，减少配合料的损失，从而减少采取环保措施的费用，减小熔窑耐火材料的侵蚀。

3.7.1　富氧燃烧

富氧燃烧技术适用于各种熔窑。由于可以用空气分离法制备氮气（锡槽保护气体的主要成分）的副产品作为富氧气体，因此富氧燃烧在浮法熔窑上的应用具有广阔前景。

（1）富氧燃烧对玻璃池窑燃烧系统的促进作用

1）火焰强度　燃烧时氧气浓度较大，燃烧在熔化池内完成，避免在蓄热室内继续燃烧，并有助于熔化池温度分布的控制，能较充分地利用燃料。

2）火焰温度　因火焰强度增加，火焰温度提高，增强了火焰靠辐射和对流向周围的热传导。不仅能节能，还可以获得高温。如燃烧重油时，空气中的氧浓度由21%增加到26%，实际燃烧温度提高80℃。

3）热效率　火焰下部用富氧空气助燃可使下部火焰温度增加，增强向炉内料面的热传导，不仅能节省油（气）耗，还可使池窑上部结构的温度降低，减少这部分的散热损失，从而提高热效率，并延长池窑寿命。

（2）使用富氧燃烧技术的关键因素

富氧燃烧技术可直接用于空气燃烧熔窑，关键是喷枪和富氧气体喷嘴（氧枪）的配置。富氧空气由喷嘴的喷出速度和喷出量对富氧燃烧，改善火焰特性有着至关重要的作用。富氧喷嘴的水平扩散角度与池炉的熔化池宽度有密切关系。在窑内，燃料燃烧最好分为三个区域：火焰上部为缺氧区，这样可以防止大碹过热；中部为普通燃烧区；下部尽量形成高温区，以加强对配合料的熔化。要形成此理想燃烧状态，只有在喷枪下方的适当位置安装富氧气体喷嘴（氧枪），并以足够的压力保证富氧气体的喷出速度才能实现，如图5.2-8所示。

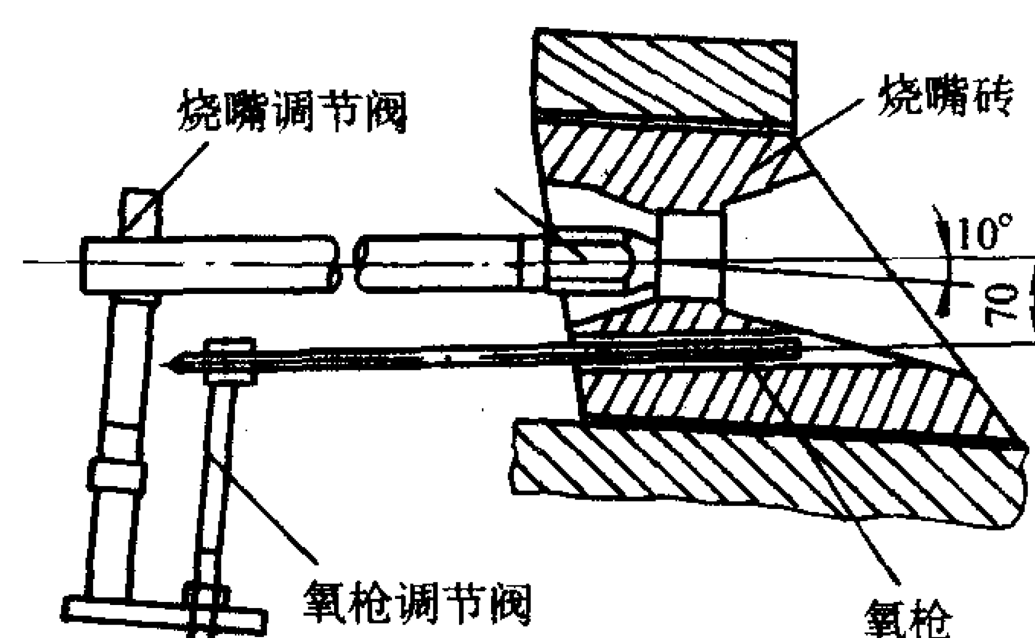


图5.2-8　富氧气体喷嘴的配置方法示意图

但是，玻璃液温度的升高程度，不仅与空气中含氧量多少有关，还与火焰覆盖情况、燃料喷嘴喷射的燃气混合物流场形态、雾化状态、燃料与富氧气体、助燃风的分布有紧密关系。

从理论上看，富氧气体纯度（富氧气体中氧气的含量）越高，燃料燃烧越充分，燃烧温度越高，节能效果越好。事实上，节能率与富氧气体纯度的关系是非线性的，当纯度小于30%时，燃烧温度随纯度的增大而提高，当纯度超过30%以后，节能率增幅减小，因此，富氧气体纯度以30%左右为宜。

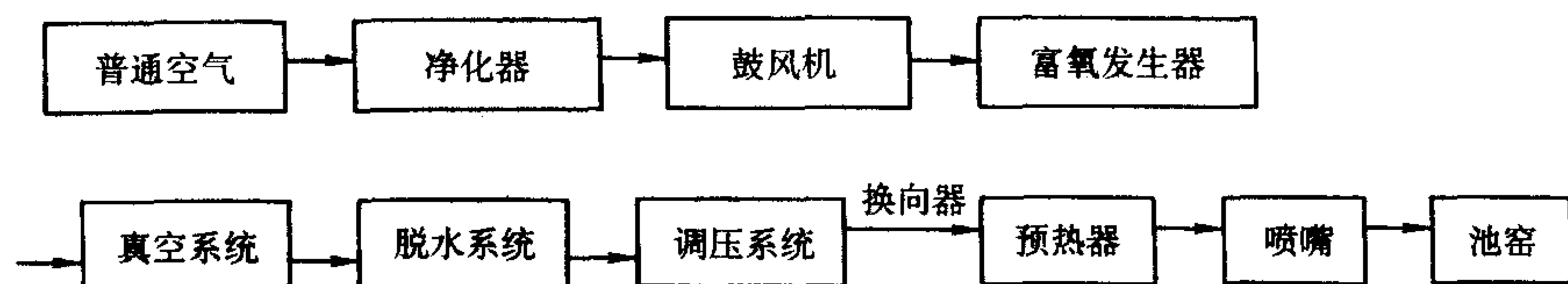
燃烧温度和富氧气体过剩系数有很大关系。如果富氧气体喷嘴设计得当，只要燃烧特性得到了改善，就容易调节并达到理论富氧气体供给量。采用计算空气燃烧时空气供给量

的计算方法，并考虑氧气的不同含量，可以计算出富氧气体的供给量。

富氧气体从喷嘴中的喷出压力是一个重要的技术参数，压力一般为0.2～0.3 MPa。

(3) 使用富氧燃烧的工艺流程

1) 在玻璃池窑上应用富氧燃烧所采用的真空膜法富氧发生器，具有能耗低，寿命长（五年以上），操作方便，总投资少的特点，其工艺流程如下：



① 富氧浓度：27%～30%；

② 富氧流量：10～10 000 m^2/h;

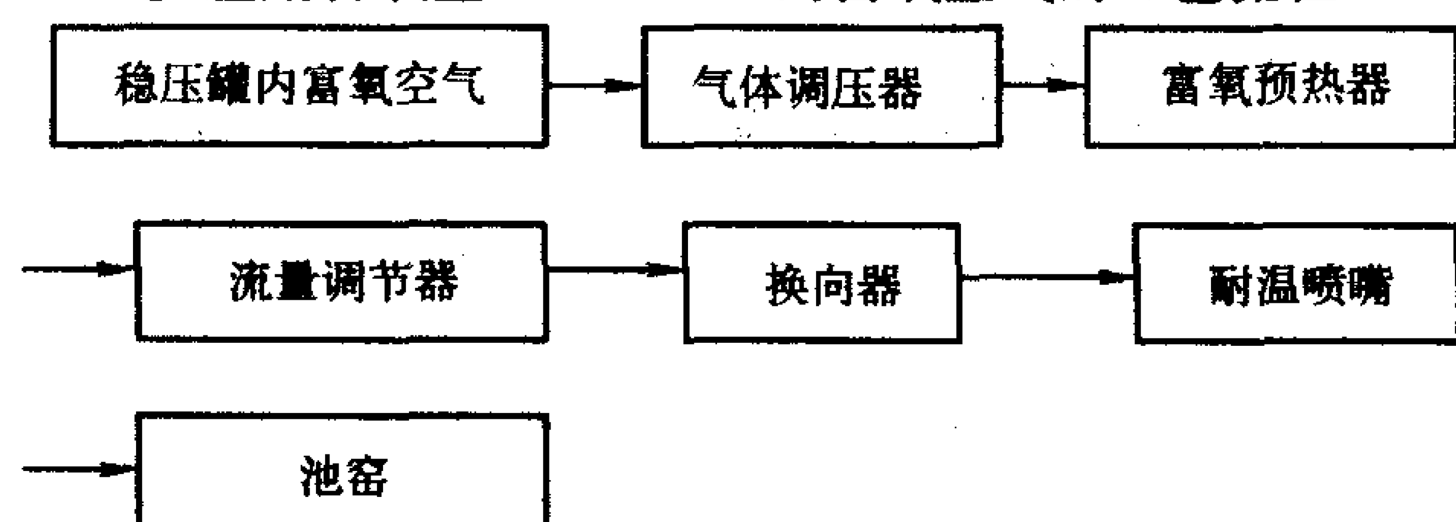
③ 设备占地面积：4～5 m^2；

④ 电耗：0.08～0.1 kW·h/m^3 富氧空气。

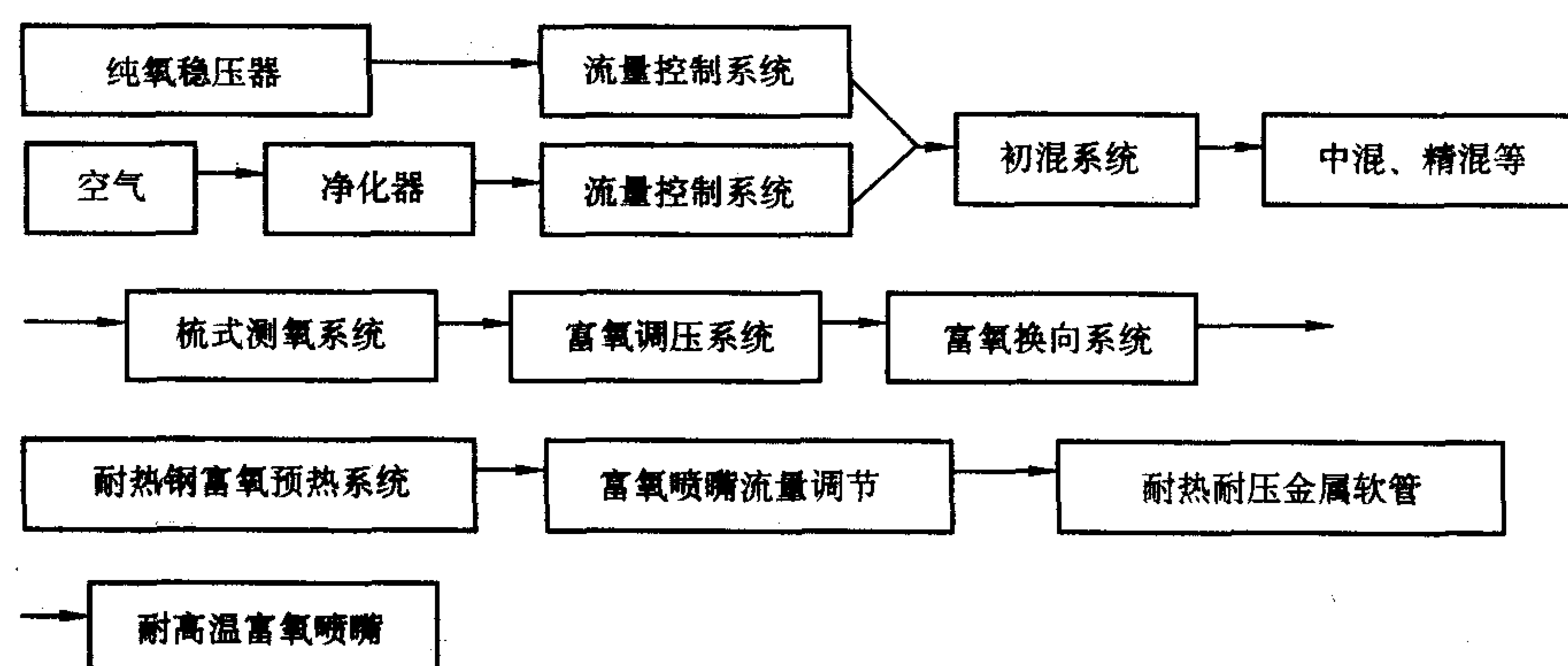
2) 富氧燃烧技术在浮法玻璃池窑中应用的工艺流程

浮法玻璃厂的制氧机，出来的氧气有两种，一种含氧量为99%以上，一种含氧量为31%～33%（全部放空）。

① 应用含氧量31%－33%的富氧空气的工艺流程



② 应用含氧量为99%的氧气进行富氧燃烧的式艺流程。不可将含氧量99%以上的纯氧往窑内送，否则将烧蚀大窑，后果严重。必须经过空气稀释后，达到含氧35%左右再用。纯氧经空气稀释是一个技术含量较高的工艺，分为多级混合即初混、中混、精混。关键是必须使空气与纯氧混合均匀，否则会使火焰不稳定，不利于熔化，损害胸墙、小炉、喷嘴砖等。



3.7.2 全氧燃烧

早在20世纪40年代，为了促进配合料的熔化和补充热量，美国康宁玻璃公司便开始在玻璃熔窑上采用天然气-氧气燃烧技术，开创了玻璃熔窑全氧燃烧技术的先河。19世纪70年代开始，为提高生产能力，美国已成功地在许多空气助燃的玻璃熔窑上采用一对全氧喷枪，促进熔化和澄清，可使大部分熔窑提高拉引率10%～30%。从1991年以来，全氧燃烧技术得到很大发展，并使传统的玻璃生产工艺发生了巨大的变化。目前，全氧燃烧技术主要用于容器、纤维、压制和吹制、光学和电子玻璃厂的300 t/d以下的熔窑，在浮法玻璃和大型玻璃窑上也有使用。

全氧燃烧熔窑的显著特点是不需要蓄热室，喷枪离液面较近，可以减少熔窑空间，从而减少投资。图5.2-9为一座采用全氧燃烧技术的单元窑，熔窑两侧分别安装了四个喷枪，每个喷枪都有单独的控制系统，并可以成双或分段地连接在一起。

由于氧气直接输入到喷枪内，对燃烧特性影响较大，所以全氧燃烧技术的关键之一是喷枪的选择。国外常用的喷枪主要有A型喷枪、密闭式喷枪、Oxytherm喷枪、Cleanfire喷枪，这些喷枪具有火焰易调整、亮度大、寿命长、运行费用低及氧化氮散发少等优点。喷枪的布置如图5.2-10所示，第一对与投料端成10°角，其余的交错布置，以避免因全氧燃烧产生的火力大、温度高的火焰直接冲击对面胸墙。

全氧燃烧技术中氧气的供给方法主要有管道输送气态氧、推车输送液态氧以及现场制氧等。

全氧燃烧玻璃熔窑与空气助燃熔窑相比，玻璃的熔化和澄清变化较大。烟气量大幅度减少，窑内气氛中的水分和碱蒸气浓度大幅度增加，从而加剧碱蒸气对大碹硅砖的侵蚀（形成“鼠洞”），使玻璃液含水量提高。目前，全氧燃烧玻璃熔窑用耐火材料的研究已获重大进展。

4 玻璃成形

玻璃成形，是将熔融态的玻璃转变为具有固定几何形状制品的过程。成形时，玻璃由黏性液态转变为可塑态，然后再转变成脆性固态。除作机械运动之外，玻璃液还同周围介质进行连续的热传递。因此，玻璃的成形过程是极其复杂的多种性质不同作用的综合。其中，机械的和热的作用具有重要的意义。

一定温度下的玻璃液的流变性质对机械作用影响显著。玻璃流变性质的最重要的指标是玻璃的黏度、表面张力和弹性。

玻璃液的冷却和硬化，主要取决于在成形中连续地同周

围介质进行热传递所产生的温度场。与玻璃液本身及其周围介质的热物理性质，即比热容、热导率、透热性、传热系数等有关。

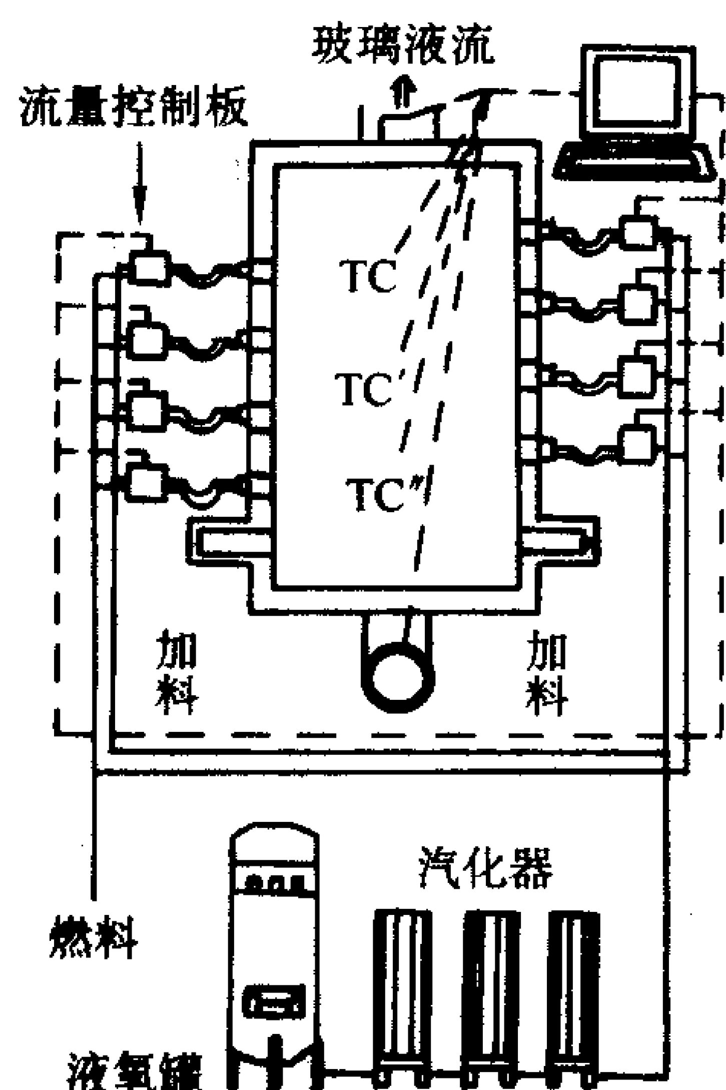


图 5.2-9 采用全氧燃烧技术的单元窑

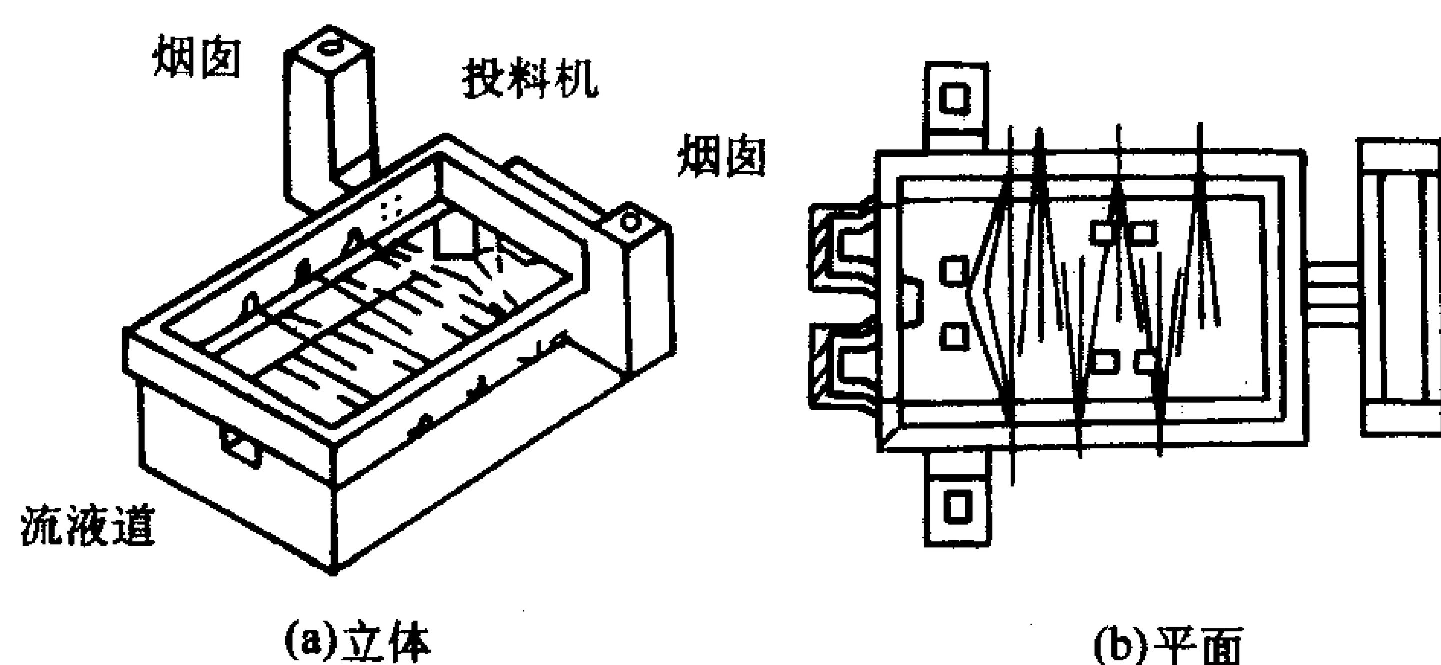


图 5.2-10 喷枪的布置示意图

玻璃的成形过程分为成形和定形两个阶段。成形和定形是连续进行的，定形是成形的延续。但是定形所需要的时间比成形所需要的时间要长。决定成形阶段的因素是玻璃的流变性，即黏度、表面张力、可塑性、弹性以及这些性质的温度变化特征。决定定形阶段的因素是玻璃的热性质和周围介质影响下玻璃的硬化速度。

各种玻璃制品的成形工艺过程，一般是根据实验数据和实际参数，采用实验的方法来确定的。

4.1 成形理论、黏度

4.1.1 玻璃的黏度

在成形过程中，玻璃的黏度起着十分重要的作用。玻璃的黏度愈小，流变性就愈大。通过温度的控制，使玻璃的黏度改变，即可改变玻璃的流变性，以达到成形和定形。

在高温范围内钠钙硅酸盐玻璃黏度的增加较慢，而在 1 000~900℃ 间，黏度增加很快，即黏度的温度梯度 $\left(\frac{\Delta\eta}{\Delta T}\right)$ 突然增大，曲线变弯，如图 5.2-11 所示。玻璃的黏度温度梯度大的是短性玻璃，反之为长性玻璃。玻璃的成形温度范围选择在接近黏度-温度曲线的弯曲处，以保证玻璃具有自动定形的某种速度。玻璃的液线温度比成形温度低。如某种钠钙硅酸盐玻璃，其成形温度为 1 178℃（相当于黏度 10 Pa·s 即）而其液线温度为 1 038℃（相当于黏度 $10^{2.8}$ Pa·s 即）。在成形过程中，由于黏度的增高，很快地通过了大结晶倾向区而不析晶。

玻璃制品成形开始和终结时的黏度变化随玻璃的组成、成形方法、制品尺寸大小和重量等是不相同的。成形开始时的黏度大约为 $10^{1.5\sim4}$ Pa·s，如玻璃纤维开始成形的黏度为 $10^{1.5\sim2}$ Pa·s，平板玻璃为 $10^{1.5\sim3}$ Pa·s，玻璃瓶罐为 $10^{1.75\sim2.25}$ Pa·s，（小型轻量瓶为 $10^{1.75}$ Pa·s，大型重瓶为 $10^{2.25}$ Pa·s），拉管及人工成形为 $10^{3\sim5}$ Pa·s。成形的终了黏度为 $10^{5\sim7}$ Pa·s。但是，概括来说，可以认为一般玻璃的形成范围为 $10^2\sim10^6$ Pa·s。

玻璃的黏度-温度曲线，只能定性说明玻璃硬化速度的快慢，而没有把时间因素考虑在内。为了把玻璃的黏度与成形机器的动作联系起来，玻璃的硬化速度采用黏度-时间曲线，即黏度的时间梯度 $\left(\frac{\Delta\eta}{\Delta T}\right)$ 来定量地表示，如图 5.2-12 所示。

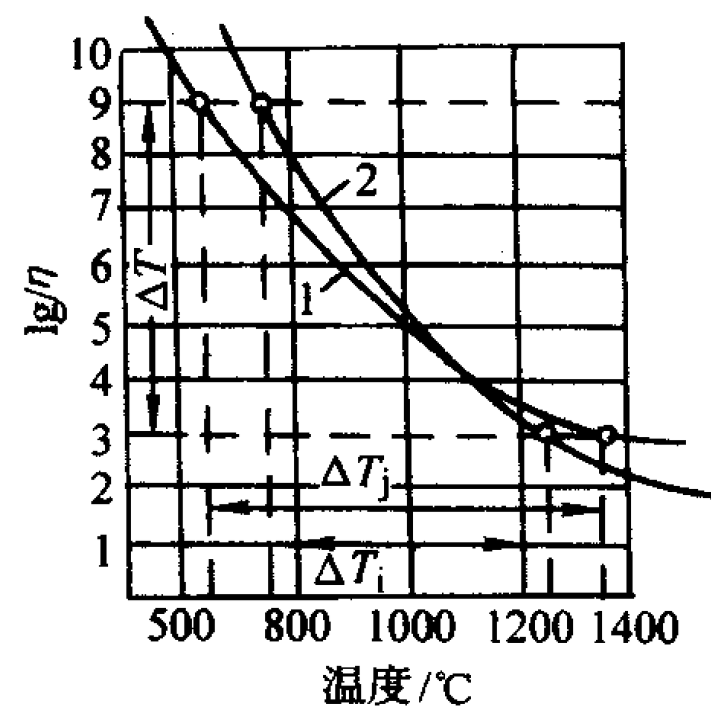


图 5.2-11 玻璃液的黏度与温度关系
1—逆性玻璃；2—热性玻璃

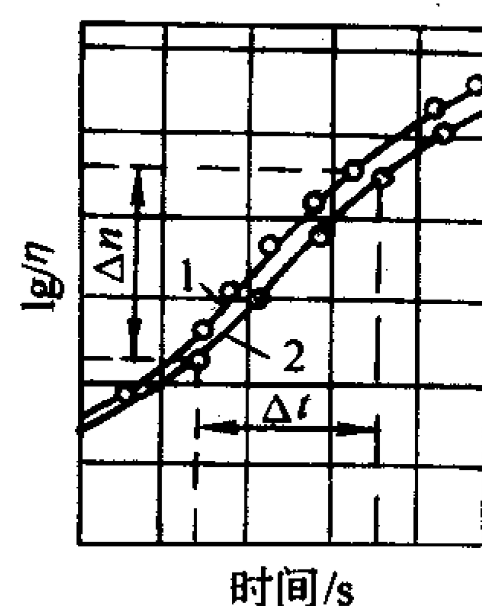


图 5.2-12 玻璃的黏度与冷却时间的关系
1—玻璃制品的表面层；2—中间层

利用玻璃黏度的可逆性，可以在成形过程中多次加热玻璃，使之反复达到所需要的成形黏度，以制造复杂的制品。

在吹制成形中黏度还可以自动调节制品壁的厚薄。任何局部薄壁会立即引起这一区域的黏度提高从而使玻璃变硬，造成对于吹制的拉伸抗力。厚壁部分温度较高、黏度较小，易于拉伸，最终使制品壁的厚薄比较均匀。

玻璃的黏度是玻璃组成的函数，改变组成就可以改变玻璃的黏度及黏度的温度梯度，使之适应于成形的温度制度。

4.1.2 玻璃的表面张力

表面张力表示表面的自由能，使表面有尽量缩小的倾向。玻璃的表面张力也是温度和组成的函数，随着温度降低表面张力增高，但变化很小，大约温度每上升 205℃，表面张力降低 2%。

玻璃的表面张力在高温时作用速度快，而在低温或高黏度时作用速度缓慢。如黏度为 10^3 Pa·s 时，表面张力的作用速度为几秒钟，在黏度为 10^4 Pa·s 时，作用速度为几分钟，在黏度为 10^8 Pa·s 时，作用速度为数小时。所以在较低温度时，表面张力对成形的影响不大。

表面张力使自由的玻璃液滴成为球形。不用模形吹制料泡和对滴料供料机料滴形状进行控制时，表面张力都是主要因素。在玻璃的吹制，玻璃纤维、玻璃管和平板玻璃的拉制中，表面张力所起的作用也很大。在爆口和烘口时，表面张力能使边缘变圆，增加强度。

在玻璃颗粒烧结成形中，黏度和表面张力同时起着重要的作用。

表面张力在成形过程中也有不良的影响。如引上平板玻璃时会使原板发生收缩；压制制品时使锐棱变圆，得不到清晰的花纹等。

4.1.3 弹性

玻璃在高温下是黏滞性液体，而在室温下则是弹性固体。当玻璃从高温冷却到室温时，首先黏度成倍地增长，然后开始成为最初的弹性材料。继续冷却，弹性愈来愈比黏性重要。更进一步冷却，黏度增大到不能测量，就流动的观点来说，黏度已经没有意义了。玻璃由液体变为弹性材料的范围，称为黏-弹性范围。

弹性可以立即恢复因应力作用的变形，而黏度则在应力作用下开始使玻璃质点流动，直至应力消除为止，它不能恢复应力作用的变形。弹性不随时间而变化，黏度则在应力消除前使玻璃质点继续流动。温度高时黏度小，玻璃的流动过程能立即完成。只要是在只有黏性而没有弹性存在的情况下，成形的玻璃制品就不会产生永久应力。

对于瓶罐玻璃来说，黏度为 10^6 Pa·s 以下时为黏滞性液体，黏度为 10^5 Pa·s 或 10^6 Pa·s 至 10^{14} Pa·s 之间为黏-弹性材料，黏度在 10^{15} Pa·s 以上时为弹性固体。所以黏度为 $10^5 \sim 10^6$ Pa·s 时，已经存在着弹性作用了。在成形过程中，如果维持玻璃为黏滞性状态，不管如何调节玻璃的流动，是不会产生缺陷的（如裂纹等）。

在大多数玻璃成形过程中，可能已达到了弹性发生作用的温度，至少在制品的某些部位或某些部分已接近于这样的温度。弹性及消除弹性影响所需要的时间，在成形操作中都是很重要的。高黏性的玻璃具有弹性，但其值比弹性范围要少若干数量级。假如应力作用过快，在黏滞的玻璃中也可能发生脆裂。例如从成形模中取出的瓶子，如果摔在水泥地上，瓶子马上破裂，但用钳子夹紧瓶子数秒钟后，瓶子虽然夹扁，然而没有破裂。不难想像在成形的低温阶段，弹性与缺陷的产生是有直接关系的。

4.1.4 玻璃的比热容、导热率、热膨胀、表面辐射强度与透热性

玻璃的热性质，是成形过程中影响热传递的重要因素，对玻璃的冷却和硬化速度以及成形的温度制度关系极大。

玻璃的比热容决定着玻璃成形过程中需要放出的热量。随着温度的下降玻璃的比热容减小。在高温下瓶罐玻璃的比热容，不管是长性玻璃或短性玻璃，其值非常相似，换句话说瓶罐玻璃的比热容，在一定温度范围内，不随其组成发生明显变化。

玻璃的热导率，表示单位时间内传热的量。表面辐射温度，用辐射系数来表征。透热性即红外线与可见光的透过能力，用可见光谱红外线区域的光能吸收系数来表征。玻璃的热导率、表面辐射强度与透热性对玻璃在成形过程中的冷却速度影响很大。玻璃热导率、表面辐射强度与透热性愈大，玻璃的冷却速度愈快，成形的速度也就愈快。

玻璃的热膨胀或热收缩，以热膨胀系数表征。它与玻璃中应力的产生和制品尺寸的公差都有关系。液体玻璃的热膨胀比其在弹性范围内要大 2～4 倍，甚至 5 倍。瓶罐玻璃在室温下其线膨胀系数为 90×10^{-7}/℃左右，在液态范围内则为（200～300）$\times 10^{-7}$/℃。在成形时，玻璃与模壁表面接触因冷却而发生收缩。在最冷点上，即玻璃的表面上收缩最大，而愈向玻璃内部，收缩就逐渐减小。这样，玻璃表面就存在着张应力。当玻璃仍处于液体状态时，由于质点流动，应力马上消除。但当玻璃部分地到达弹性固体状态，同时模型表面因受热膨胀，玻璃制品的收缩和铸铁模型的膨胀约有 1%～2%的差值，这样就在成形的制品上产生残余应力，导致表面裂纹。因此在成形中应当考虑不产生缺陷的应力消除速度问题。

由于玻璃的热收缩，应当注意成形时的允许公差及模型尺寸。

在生产电真空玻璃或成形套料制品时，玻璃的热膨胀系数也是十分重要的。玻璃与玻璃的热膨胀系数应当匹配，玻璃与封接金属的热膨胀系数也要匹配，否则会出现应力而破裂。

4.1.5 成形制度

玻璃的成形制度是指在成形各阶段的黏度-时间或温度-时间制度。由于制品的种类、成形方法与玻璃液的性质各不相同，在每一具体情况下，其成形制度也不相同，而且要求精确和稳定。

成形制度应使玻璃制品在成形过程中，各主要阶段的工序和持续时间同玻璃液的流变性质及表面热性质协调一致，以决定成形机的操作和节奏。在成形过程中波璃液的黏度由热传递来决定。为了使制品成形的时间尽可能短，出模时又不致变形，表面也不产生裂纹等缺陷，就必须控制和掌握热传递过程。因此，在确定成形制度之前，应当首先讨论玻璃在成形过程中的热传递。

（1）成形过程中的热传递

在成形过程中玻璃中的热量要转移到冷却空气中去，对无模成形的玻璃制品，如平板玻璃、玻璃管、玻璃纤维等，其冷却介质只有空气，情况较为简单。用模型成形的玻璃制品，如瓶罐、器皿等空心制品，其冷却介质为模型，而模型的冷却介质又为空气，情况较为复杂。这里我们只作一般定性的讨论。

在模型中成形时，玻璃液中的热量主要由模型传递出去，以达到各阶段所需要的黏度。由于一般玻璃的体积比热容小于金属模型（一般为铸铁）的体积比热容，所以在模型中，玻璃的接触表面温度的降低很大，而模型内表面，温度的升高较小。又由于玻璃的热传导较差，所以同模型接触时，温度的降低主要限于玻璃极薄的表面层，其内部温度尚高，如图 5.2-13 所示。当玻璃与模型脱离后，由于内外层温差大，内部的热量向表面层进行着激烈的热传递，这时表面层对空气的传热却比较慢，使玻璃表面又重新加热。这种现象称为”重热”，是瓶罐等空心玻璃制品成形操作的基础。

玻璃成形过程中的热传递，还应当考虑到玻璃与模型、模型与空气的两个临界层。这两个临界层虽然很薄，但有较大的阻抗热流的作用。图 5.2-14 所示为雏形的物理量与热阻大小的关系。由玻璃内部而来的热量，从传热学上说，必须克服很大的热阻才能到达雏形的表面，这是由于玻璃的传热能力差所致。当热流到了玻璃与模型的临界层，就要受到相当大的阻抗。在模型中，热流相当容易地向模型外壁流动，但到了模型与空气的临界层，又会同样碰到阻抗。由于变化复杂，这两个临界层的热阻很难列出公式。由图可知：玻璃的热阻大，模型的热阻小，玻璃与金属的临界层热阻相当大。

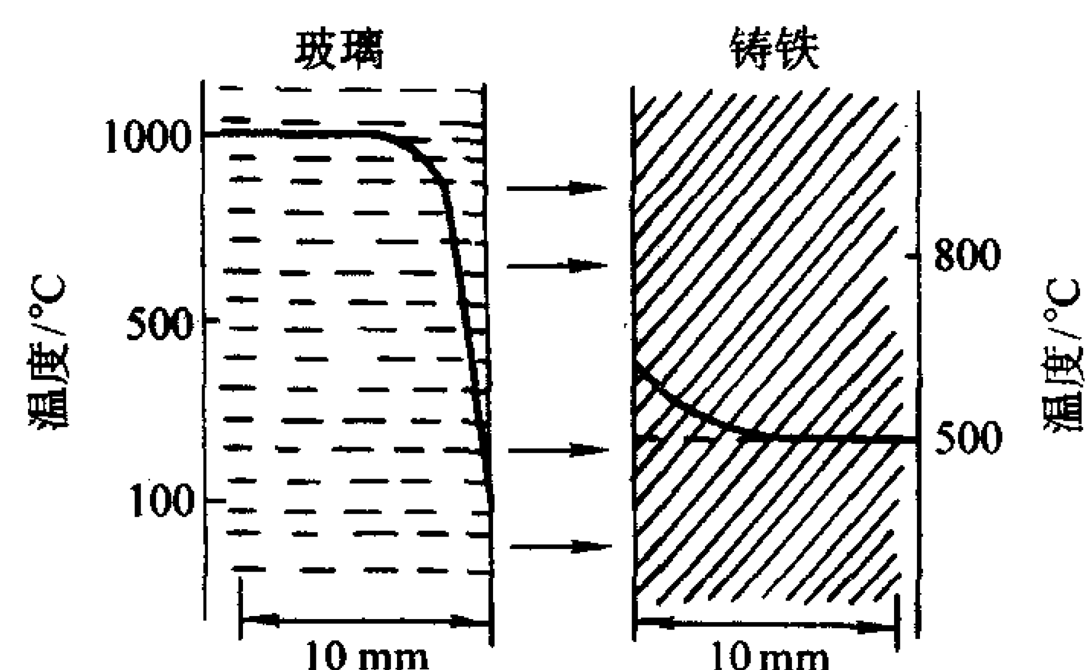


图 5.2-13 玻璃与铸铁的热传递

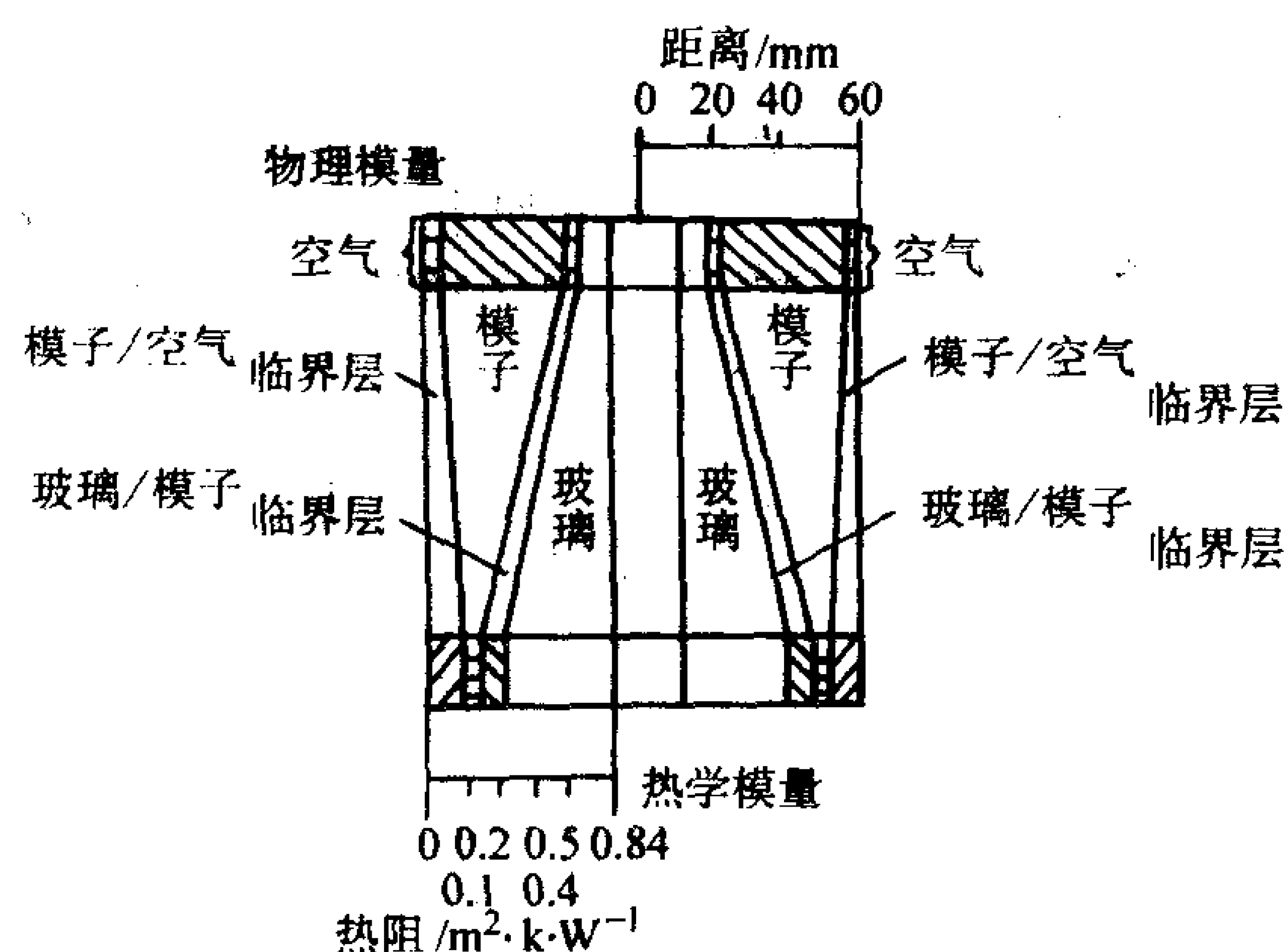


图 5.2-14 锥形的物理量与热阻关系

实际上，玻璃液与模型内表面接触时，由于骤冷，体积有一定的收缩，使玻璃制品有脱离模型的倾向。因为重热，玻璃制品的表面再次软化膨胀，又与模型接触，再出现热传递。因此从玻璃制品表面经模型的热传递，可能是冷却和重热反复地进行。这种热传递随时间而衰减，即临界层的热阻随时间而增大。

在压制成形时玻璃液和模型的接触较好，其临界层的热阻的增量比吹制成形时热阻的增量小。由于玻璃液和模型的温差大，不论是压制或吹制，在制品成形开始时模型的热阻都很小，亦即热流的传递在成形开始时是很大的。由于玻璃的热传导能力很差，大量的热量是从玻璃表面层移去使之迅速冷却。若冷却进行得过快，就会在玻璃表面层中产生张应力，这就是制品出现裂纹和破裂的原因。

从玻璃传递到模型的热流，受到几个因素的影响，最重要的变数是玻璃的表面温度、模型内表面的温度以及玻璃同模型间的热阻。从玻璃方面来看，这种热阻是玻璃的表面黏度与成形中把玻璃压向模型的有效压力的函数。从模型方面来说，这种热阻可看作是模型表面粗糙度和淀积物的函数。由玻璃决定的因素是可以改变的，而模型表面温度，模型内表面性能以及成形时所用压力是可以控制的。为了得到良好的成形，务必尽一切办法来掌握这些可控制的因素。

当玻璃和模型紧密接触时，热阻可以视为零。这时所传递的总热量 Q 与接触面积和接触时间的平方根之积成正比。

$$Q = KAt^{\frac{1}{2}}$$

式中，A 为接触面；t 为接触时间；K 为比例常数。所以要想把 Q 增大 10%，要么将接触面增大 10%，要么将接触时间延长 20%。在实际生产中，玻璃与模型几乎难以达到一种完善的接触。由于成形模接触面积大，而且在成形模中已达到定形阶段，为了求得最大的生产速度，只有延长成形模时间，而牺牲雏形模时间。

在玻璃制品成形时，棱角和棱边的热传递也很重要。任何一个热物体以小的角度暴露在一冷物体的大角度下时，就会受到过强的冷却。

(2) 成形制度

如上所述，对于不同的玻璃制品，不同的成形方法和不同的玻璃液性质，其成形制度是不相同的。在每一个具体成形情况下需要确定的工艺参数，是成形温度范围、各个操作工序的持续时间、冷却介质或模型的温度。

玻璃液的黏度-时间曲线是确定成形制度的主要依据。而玻璃液的黏度-时间曲线，是在成形过程具体的热传递情况下，由玻璃的黏度-温度梯度 $\left(\frac{\Delta\eta}{\Delta T}\right)$ 和玻璃液的冷却速度 $\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)$ 来决定的。

玻璃液的黏度-温度梯度与玻璃液的组成有关。玻璃液在成形过程中的冷却速度却受下列因素的影响：成形的玻璃制品的质量 m 和表面积 S，玻璃的比热容 C_p，玻璃制品成形开始的温度 T_1 和成形终了的温度 T_2，玻璃的表面辐射强度（用辐射系数 C 表征），玻璃的透热性（用在可见光谱红外区光能吸收系数 K' 来表征）以及玻璃所接触的冷却介质（空气或模型）的温度 θ。

对微量玻璃来说，其冷却速度为

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = -\frac{CS}{C_p}(T-\theta) \tag{5.2-14}$$

于是，玻璃质量 m 的冷却时间 t 为

$$t = \frac{mC_p}{SC}\ln\frac{T_1-\theta}{T_2-\theta} = \frac{1}{K}\ln\frac{T_1-\theta}{T_2-\theta} \tag{5.2-15}$$

式中，K 为计算系数。玻璃的比热容越小，表面积和辐射系数越大，系数 K 也越大。当系数 K 增大时，玻璃的冷却速度也就更快。系数 K 主要是根据所形成的玻璃制品形状特别是 $\frac{m}{S}$ 值、外部介质的温度 θ 和玻璃着色的特性而变化的。在无色玻璃的冷却过程中，玻璃的化学组成对 K 的影响不大。图 5.2-15 所示为系数 K 与冷却介质温度 θ 的关系。这是指普通无色玻璃（含 0.1% Fe_2O_3）在空气中冷却以及 $\frac{m}{s}$ 等于 3 的条件下的情况。

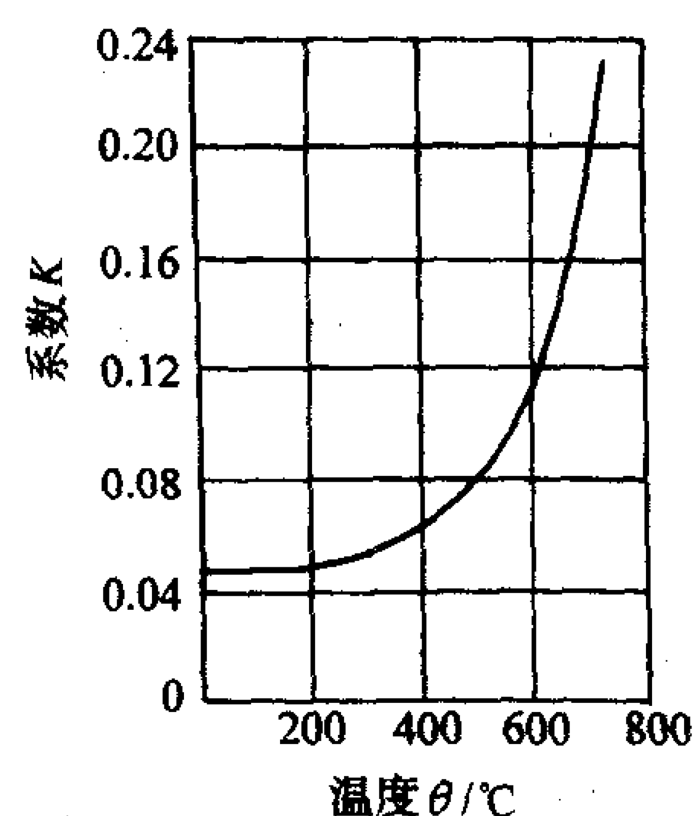


图 5.2-15 系数 K 与冷却介质温度 θ 关系

由图 5.2-15 可知在 T_g 温度或高于 T_g 温度时，K 值急剧增大。当 $\frac{m}{S}$ 值改变时，要相应修改系数 K 值。例如当 $\frac{m}{S}=3$，在给定的温度下 K 等于 0.05，而当 $\frac{m}{S}=0.5$ 时，$K=0.3$。

如玻璃在金属模型中成形，由于冷却介质由空气换成金属，从而改变了热传递的条件和辐射系数，在相应的温度下，系数 K 值将增大数倍。在金属模中成形时，玻璃液强烈地冷却不仅是由于 K 值的增大，而且也由于模型本身的蓄热能力较大所致。这样就缩短了成形过程中定形阶段的时间，使产量有所提高。玻璃瓶罐成形过程中热流传递速度对玻璃液冷却时间的影响如表 5.2-12 所示。

表 5.2-12 玻璃瓶罐成形过程中热传递速度对玻璃液冷却时间的影响

热流传递速度/mm·s⁻¹		与玻璃冷却时间相适应的 1 个瓶子的成形时间/s	模型的生产能力即 1 h 内生产的数量
在铸铁模中	在玻璃中		
2.3	0.21	24	150
2.7	0.25	18	200
3	0.28	14.4	250
3.2	0.30	12	300
3.5	0.33	10.3	350

一般来说，各种有色玻璃较无色玻璃的系数 K 值为小。而且当玻璃中各种着色剂的含量达到1%时，K 值会剧烈地减小25%～50%。但是当着色剂的浓度增大时，K 值的变化又不显著。主要着色剂对 K 值的影响顺序如下：$CoO > CuO > Cr_2O_3 > Fe_2O_3 > Mn_2O_3$。

制品的表面较其中部冷却和硬化要快得多，玻璃中部和距离为 d 处的温度差，同距离的平方成正比，也就是说这一温度梯度可表示为

$$\Delta T' = T_{CP} - T_d = Bd^2 \tag{5.2-16}$$

式中，T_{CP} 为制品中部的温度；T_d 为制品 d 处的温度；d 为温度分布常数；d 为与制品中部的距离。

于是，按方程（5.2-15），玻璃制品外表面层的冷却时间为

$$t_d = \frac{1}{K}\ln\frac{T_{1CP} - \theta}{T_{2CP} - \theta} \tag{5.2-17}$$

按方程式（5.2-16）

$T_{2CP} - T_{2d} = Bd^2$ 即 $T_{2CP} = T_{2d} + Bd^2$

$$t_d = \frac{1}{K}\ln\frac{(T_{1CP} - \theta)}{(T_{2d} - \theta) + Bd^2} \tag{5.2-18}$$

式中，T_{1CP} 为成形开始时中间层的温度；T_{2d} 为成形终了时表面层的温度。

玻璃液中间层的冷却时间为：

$$t_{CD} = \frac{1}{K}\ln = \frac{(T_1 - \theta)}{T_{2CP} - \theta} \tag{5.2-19}$$

式中，T_{2CP} 为成形终了时中间层的温度。

玻璃液中间层和表面层冷却到一定温度的时间差值，可以用时间梯度表示（假如 T_{2CP} 和 T_{2d} 相近似）。

$$\Delta t' = t_{CP} - t_d = \frac{1}{K}\ln\left[1 + \frac{Bd^2}{(T_2 - \theta)}\right] \tag{5.2-20}$$

$$\Delta t' = \frac{MCP}{SC}\ln\left[1 + \frac{Bd^2}{(T_2 - \theta)}\right] \tag{5.2-21}$$

温度分布常数 B，主要决定于玻璃着色性质及着色程度，玻璃的辐射系数 C 和玻璃的透热性。有色玻璃的温度分布常数 B 值特别急剧地增大，也就是说急剧增大了表面层和中间层的温度梯度 $\Delta t'$ 和冷却的时间差 $\Delta t'$。

表5.2-13列出了一些玻璃的 B 值，表面层冷却时间 t_d 值和温度梯度 $\Delta t'$ 值。

表5.2-13 玻璃冷却时的 B，t_d，$\Delta t'$ 值

氧化物	玻璃的组成（质量分数）/%								
SiO_2	49	61.1	74.4	72.49	72.5	70.97	59.9	68.49	59.9
B_2O_2	13	6	0.4				5.9		5.9
Al_2O_3			0.64	1.67	1.66	3.43		3.1	
TiO_2				0.08	0.04	0.07			
Fe_2O_3			0.07	0.13	0.12	0.16		1.57	
CaO			7.6	10.25	10.24	8.57		8.94	
MgO				1.83	0.17	2.8		0.34	
ZnO	20								
BaO		18.8					18.4		18.4
Na_2O		4.7	15.97	13.4	15.28	13.8	4.6	15.35	4.6
K_2O	18	9.4					9.2		9.2
FeO									2
Mn_2O_3								2.3	
CoO							2		
$\Delta T'$/℃		155	120	70	50	55	282	280	
t_d/s	126	117					94		93
B		91		26.4	15.8	17.5	126		
$d$mm		13	25	16	16	15	14	25	

图5.2-16示出，在不同的冷却条件下（同周围介质的热传递），温度分布常数 B 随玻璃的光能吸收系数 K' 而变化的关系。成形的玻璃液在金属模型中冷却时，函数 $B = f(K')$ 的值将位于图中直线2右侧的直线上（图中未画出）。对于一般钠钙镁铝硅酸盐玻璃 B 值大约为20～25。

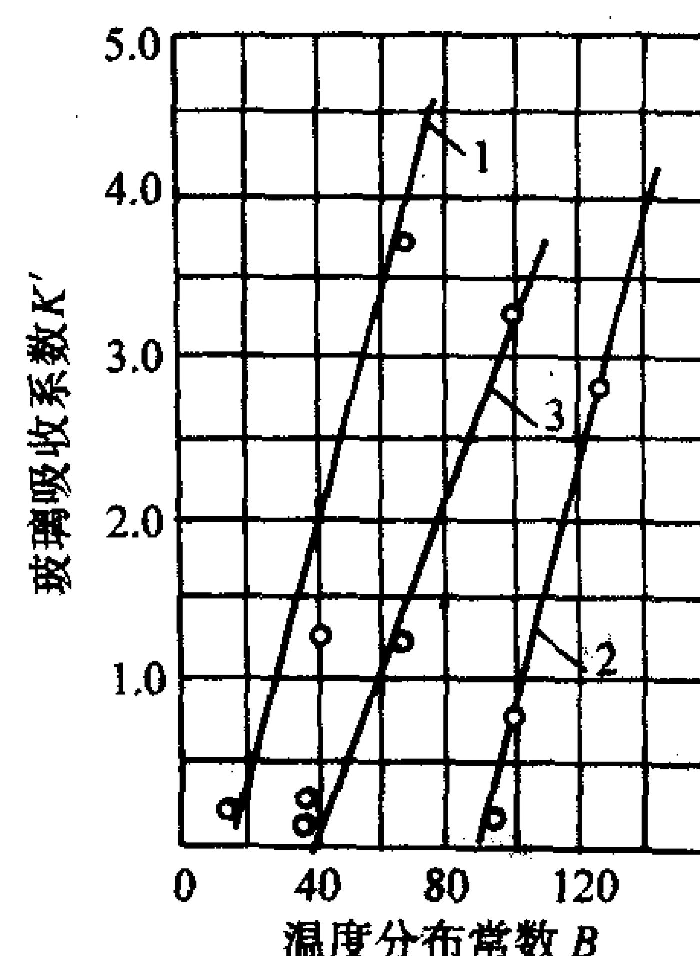


图5.2-16 玻璃吸收系数与温度分布常数的关系曲线

从方程式（5.2-20）和式（5.2-21）可以认为：成形的玻璃制品壁厚 d 对 Δt 值影响极大。当无色玻璃转为有色玻璃时，常数 B 显著增大，而系数 K 则减小。所以有色玻璃的内层冷却和硬化较慢，而外层则大大加快。

方程式（5.2-15）～式（5.2-21）可以计算玻璃制品成形过程中冷却所需要的时间。利用这些方程式计算所得的函数 $T = f(t)$ 值可以绘制成玻璃的温度－时间曲线，即玻璃的冷却曲线。此曲线同黏度－温度曲线一起，可进一步计算 $\lg\eta = f(t)$ 的值，绘制成玻璃的黏度－时间曲线，即玻璃的硬化曲线，如图5.2-17所示。根据玻璃在成形过程中的温度－时间曲线或黏度－时间曲线，结合实际参数，就可以规定出相应的成形制度。

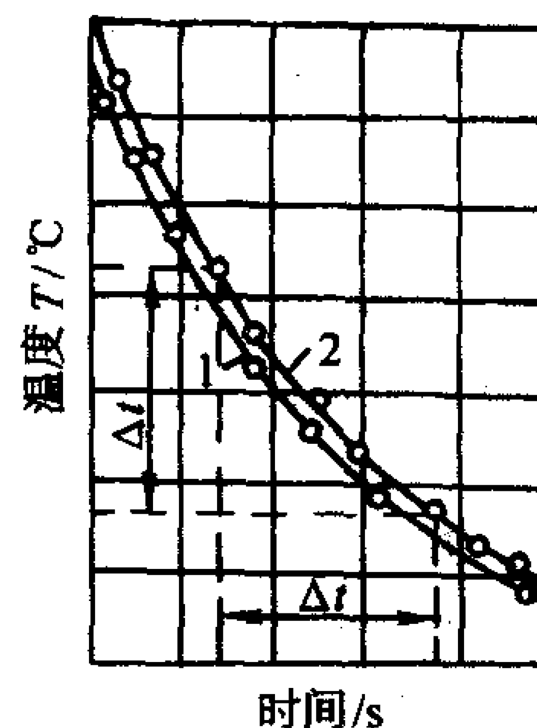


图5.2-17 玻璃温度与冷却时间的关系曲线

规定玻璃液的成形温度范围，即工作黏度范围，是以玻璃液应具有完整成形的流动性，在外力作用下易于成形，有一定冷却硬化速度与不产生析晶和缺陷等来考虑的。如前所述，选择在玻璃的黏度－温度曲线的弯曲处。玻璃成形的工作黏度范围，根据不同的成形方法，制品的大小和重要而不相同。概括地说为 10^2～10^6 Pa·s，一般工业玻璃其上限为 5×10^2 Pa·s或 10^3 Pa·s，下限通常等于 4×10^7 Pa·s。小玻璃制品，其成形的工作黏度范围小，大型制品的工作黏度范围大。

"长性"玻璃的黏度－温度梯度比短性玻璃的小，硬化速度较慢，因之其成形的工作黏度范围大，成形过程的持续时间长。在成形过程中如果成形机的结构不可改变，而玻璃制品成形各阶段的持续时间也不能调整，为了适应成形操作的特点与机速的要求，就需要改变玻璃的长短性，即改变玻璃的组成，使之适合。成形各阶段的持续时间，可以根据玻

璃黏度-时间曲线的$\Delta\eta$值，由相应的Δt值来确定。实际上各阶段的持续时间与玻璃的热传递密切相关，在给定的成形方法和给定的成形设备下应当考虑玻璃制品的重量与其表面积的比值$\left(\frac{m}{S}\right)$，将玻璃压向模壁的有效压力，模型的材料、重量与冷却情况等。

不同的玻璃成形机，其操作时间周期是不相同的。空心玻璃制品的成形时间周期包括：供料入雏形模和形成雏形，雏形传递和重热，在成形模中成形和冷却制品以及取出制品等。每一个循环称为周期。雏形模和成形模周期在整个成形周期中占有相当的比例。由于雏形模和成形模的使用时间有一定的重叠，一个制品的成形时间周期和机器的操作时间周期是不相同的。后者比前者时间短。雏形模周期和成形模周期重叠的时间越多，模腔的生产效率越高。

在雏形模中所形成的雏形温度，极大地控制着最后成形制品中玻璃的分布。在一定的模型温度制度下，雏形模与玻璃液的接触时间是十分重要的，既不能使玻璃冷却过度、过快，也不能使玻璃冷却不足，否则将会使制品厚薄不匀和产生表面缺陷。玻璃液的$\left(\frac{m}{S}\right)$小，模型的重量大，模型材料传热快的，雏形模的周期时间应短，反之则长。

雏形模周期和成形模周期之间，即在雏形模打开，雏形传送入成形模，直至在成形模中吹制制品之前，有一定的玻璃表面重热时间。重热对制品中玻璃的均匀分布和制品的表面质量都起着重要的作用。重热的时间随雏形玻璃表面温度下降的大小而变化。

成形模周期控制着制品最后的形状和使玻璃硬化至制品从模中取出时不致变形。成形模周期应当与玻璃的硬化速度相适应，不能太慢、太快，太慢将影响产量，太快会使制品产生表面缺陷。

模型的温度制度也是成形制度的一个重要方面。除了冷的衬碳模外，在成形之前，模型应加热到适当的操作温度。在成形过程中，模型从玻璃中吸取并积蓄热量，同时藉辐射和对流又将热量传递给模外的冷却介质。这时玻璃表面被冷却硬化。从冷模型加热到操作温度稳定所需要的操作时间与模型的厚度有关。在压-吹法中，厚2 cm的模型约为20 min，而厚4 mm的模型约为40 min。模型内表面随着与玻璃的接触和脱离，温度呈周期性变化。为了维持稳定的操作温度，模型从玻璃中吸取的热量和散失到冷却介质中的热量必须相等。这样，模型的外表面和距外表面一定距离的模壁处，温度应当稳定。实验数据说明，在距离模型内表面1 cm处，其温度波动已不显著。也就是说模型的内表面及其邻近处为不稳定的传热带。它积蓄热量，又称蓄热带，而其内部和外表面则为稳定的传热带，不积蓄热量。

模型的厚度对模型的温度制度影响较大。厚度不足时，稳定的传热带缩小，甚至完全不存在，温度的波动将扩展到模型的外表面。在这种情况下，模型的温度制度即变为不稳定，甚至模型外面的冷却条件发生变化时，也影响到模型的温度制度随着变化。所以在实际上模型的厚度应比模型的蓄热带的厚度大50%到1倍左右。厚壁模型操作可靠，不要求特别严格地调整外部冷却条件。但是过厚的模型，由于蓄热量太大，可能使模型达不到合适的操作温度。相反，薄壁模型受热较快，蓄热能力小，要求较高的成形速度或更精细的调整冷却制度。

模型的内表面温度变化范围的大小，直接影响着成形的玻璃制品的质量。变化的范围越大，制品的表面质量越差，特别是模型内表面温度低时不可避免地会使玻璃表面形成裂纹和锻纹。按一般情况，用吹-吹法制造瓶子时，雏形模的表面温度变化范围为50～80℃。模型温度较高时，玻璃制品表面质量较好，制品中玻璃的分布也较为均匀。模型允许的上限温度决定于玻璃的性质，玻璃液的温度和模型材料，主要以不使玻璃黏附在模型上为原则。

雏形模和成形模的温度制度指标如表5.2-14所示。

表5.2-14 模型的温度制度指标

模型	向周围大气中的热辐射强度 /W·m^{-2}	模型温度/℃		在模壁截面上温度差/℃	玻璃料与模型接触时的冷却程度/℃
		内表面	外表面		
雏形模	1 214.1～725 586	300～500	140～220	160～280	30～70
成形模	34 890～85 585	450～580	200～300	250～280	150～250

4.2 平板玻璃成形

由于黏度与表面张力随温度变化而变化，玻璃的成形和定形是连续进行的，因而玻璃可以有各种各样的成形方法。这是玻璃与其他材料不同的重要性质之一。

主要的成形方法有压制法、吹制法、拉制法、压延法、浇注法与烧结法等。

平板玻璃成形方法有三大类。

1）手工成形　有冠冕法、手筒法及机筒法等。这些都是平板玻璃的原始成形方法。现在只有某些生产量很少的玻璃品种如有色玻璃等还使用这种方法。

2）压延法、浇注法和轧制法　只用在夹丝及压花玻璃的生产。

3）机械拉制法　是平板玻璃现代成形法，可分：

① 水平拉引　浮法、平拉法。

② 垂直引上　有槽垂直引上、无槽垂直引上及对辊引上法。

4.2.1 浮法成形

浮法是指将熔融态玻璃输送到熔融金属（例如锡）表面上，靠玻璃的自重和表面强力的作用而成形的方法，形成的玻璃平整光滑。它是英国皮尔金顿公司经过多年的研究，在1959年进行工业生产的。这种生产方法的主要优点是，玻璃质量高（接近或相当于机械磨光玻璃），拉引速度快，产量大，产品品种规格多样化，厚可为0.55～30 mm，宽可达5、6 m，便于生产自动化。浮法的出现，是世界玻璃生产发展史上的一次重大变革。目前全世界已有200多条浮法生产线，其产量占平板玻璃总产量的80%以上。

（1）浮法生产原理

浮法生产的成形过程是在浮抛锡槽中完成的。锡槽也叫浮抛窑。锡槽有一定深度，其高温区温度达1 200℃以上，并保持一定的温度制度，通入保护气体（N_2及H_2），防止锡液氧化。温度为1 100℃左右的玻璃液，通过溢流口经流槽流到锡液表面上，在重力及表面张力的作用下，玻璃液摊开成为玻璃带，向锡槽尾部拉引，经抛光、拉薄、硬化、冷却

后被引上过渡辊台，辊台的辊子转动，把玻璃带拉出锡槽，送入退火窑。浮法生产示意图见图 5.2-18。

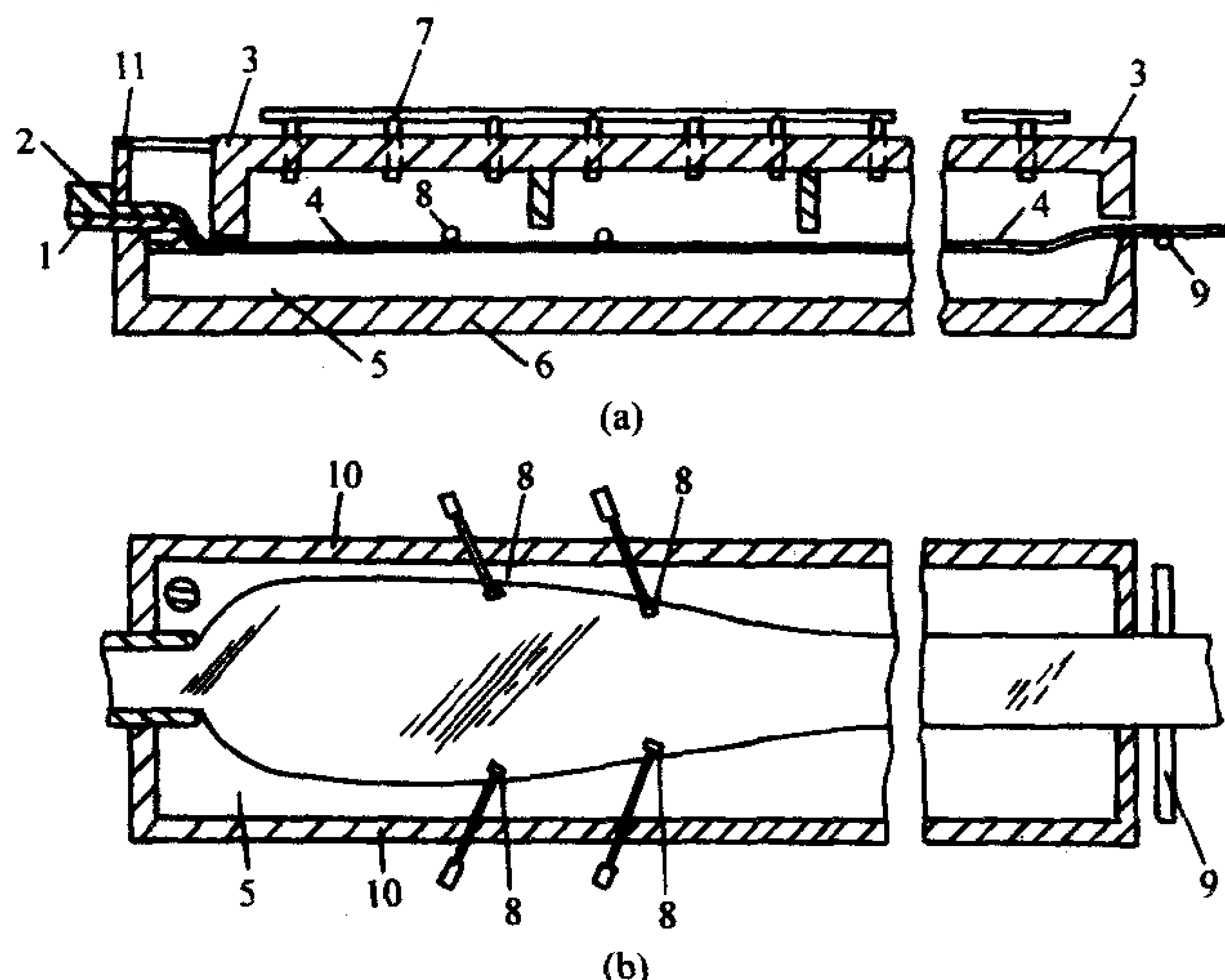


图 5.2-18 浮法生产示意图

1—流槽；2—玻璃液；3—顶盖；4—玻璃带；5—锡液；6—槽底；7—保护气管道；8—拉边辊；9—过渡辊台；10—胸墙；11—闸板

浮法生产的工艺要求如下。

1）浮抛介质的选择

① 金属在 1 050℃温度下的密度大于 2.5 g/cm³，以保证玻璃能飘浮在金属液上。

② 金属的熔点应低于 600℃，沸点高于 1 050℃。1 000℃左右的蒸气压应尽可能低，要求小于 13.33 Pa。这就是说，在玻璃带离开浮抛窑的温度，金属应呈液态，并且高温时的蒸气压不能高，以免大量挥发。

③ 容易还原。在还原气氛中能以单质金属液存在。

④ 在 1 000℃左右温度下，不与玻璃发生化学反应。

能满足上述要求的金属有镓、铟、锡三种。其中锡的价格便宜，高温下与玻璃反应最小，没有毒性，因而被选为浮抛介质。

锡的熔点为 232℃，沸点 2 270℃，常温密度 7.3 g/cm³，1 050℃时的密度约为 6.5 g/cm³，锡液的蒸气压很小，在 1 027℃时，约为 0.025 3 Pa。纯净的锡液，基本不污染玻璃。玻璃同锡液相互不浸润。

用于浮抛玻璃的锡液，其纯度要求在 99.9%以上。锡中的杂质如铁，铝等，对玻璃的浮抛性能有很大的危害，必须严格控制。如铝容易氧化为 Al_2O_3，达到一定数量时，会在锡液表面生成 Al_2O_3 薄膜，使锡液表面不光滑，降低了玻璃表面的光滑度。铁杂质达 0.2%时，可以生成 $FeSn_2$，大大增加了锡的“硬度”。

2）浮法玻璃的自身抛光　处于高温状态的玻璃液，由于其表面张力的作用，能使其具有光洁平整的表面。如在冷却硬化过程不被破坏，则产品即将具有光滑的表面。表面张力的抛光作用，在黏度为 $10^{2.7}$ ~ $10^{3.2}$ Pa·s 的范围，能得到充分的发挥。为了保证抛光质量，抛光区的温度分布要严格均匀，玻璃液经过抛光区，要有足够的时间。在正常情况下，玻璃自身抛光时间大约为 1 min 左右。

3）玻璃厚度的控制　如何控制玻璃厚度是浮法生产平板玻璃的一个关键。生产厚度大于 6 mm 的玻璃比较容易。主要是限制玻璃带自由变宽，可在锡槽摊平抛光区设石墨档边器来控制玻璃宽度。如果同时加大玻璃液的供给量，并调整拉引速度，就可以生产 6 ~ 30 mm 厚的玻璃。

但是要生产厚度小于 6 mm 的各种玻璃就比较困难。钠钙玻璃在 1 050℃的高温及一定拉引力作用下，在锡液上其平衡厚度为 5.7 ~ 6.3 mm。如再加大拉力，厚度变化不大，但宽度却大大减小。如拉力过大，玻璃带会被拉断。如何生产具有一定宽度的薄玻璃，一直是浮法生产需要解决的问题。现已能生产厚 0.55 mm 的玻璃。有关厚度的问题略述如下。

① 静置玻璃液平衡厚度　高温锡液面上的玻璃液（1 050℃），在没有外力作用的条件下，所受重力和表面张力达到平衡时，玻璃带的厚度有一个固定值，称为平衡厚度，数值约为 6 ~ 7 mm。因为玻璃的表面张力随温度而变化，所以平衡厚度也随具体条件的不同而略有差异，玻璃液的平衡厚度如图 5.2-19 所示。

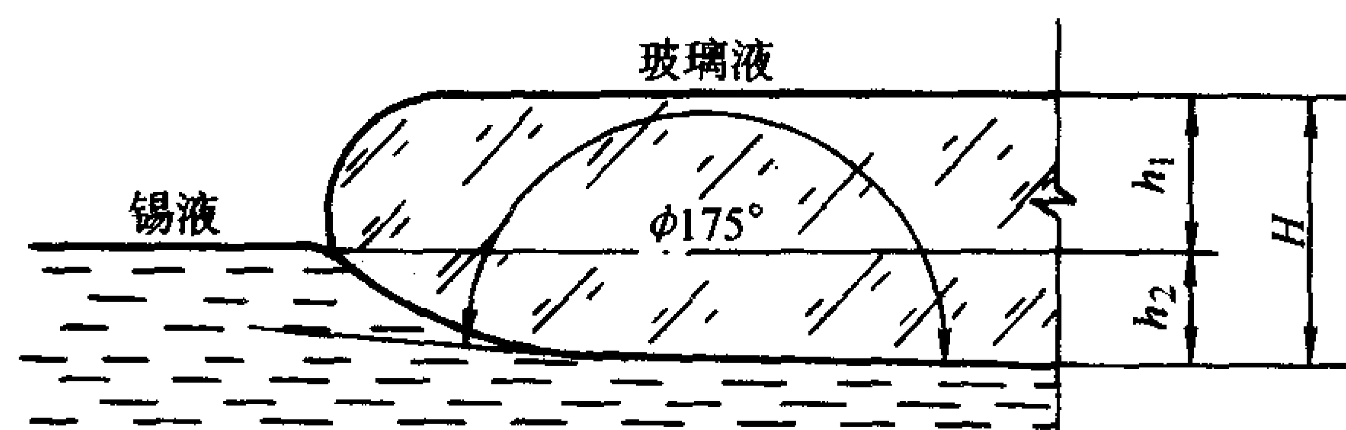


图 5.2-19 锡液上玻璃液平衡厚度

玻璃带摊平在锡液上，有三个界面和三个相应的界面能：玻璃带表面上的表面张力 σ_g，锡液面上的表面张力 σ_t，和玻璃 - 锡界面上的表面张力 σ_{gt}。重力及表面张力相平衡时，玻璃的厚度为

$$d^2 = (\sigma_g + \sigma_{gt} - \sigma_t)\frac{2\rho_t}{g\rho_g(\rho_t - \rho_g)} \qquad (5.2\text{-}22)$$

式中，d 为玻璃带平衡厚度；σ_g 为玻璃液同气相界面表面张力；σ_t 为锡液与气相界面表面张力；σ_{gt} 为玻璃液与锡液接触界面的表面张力；ρ_g 为玻璃的密度；ρ_t 为锡液的密度；g 为重力加速度。

在有拉引辊拉引力作用的条件下，玻璃的厚度小于 7 mm，约为 5.7 ~ 6.3 mm，而且在一定的拉力下与拉引速度无关。6.3 mm 厚度，称为在有拉引力作用下的平衡厚度。

② 拉薄玻璃阻力分析　实践证明，无论是在锡槽前设置水冷压辊，还是加大拉引速度，都不能生产厚度低于 5.7 mm 的玻璃。例如拉引速度增加 25%，厚度只减小 5%，而宽度却损失 15.3%（表 5.2-15）。在相当宽的速度范围内，厚度几乎没变化（表 5.2-16）。当低于某一速度时，玻璃可以明显地增厚。

表 5.2-15 拉引速度同厚度关系

拉引速度 mm·s⁻¹	厚度/mm	板宽/m
0.039 ~ 0.051	6	3
0.063	5.8	2.54

表 5.2-16 玻璃厚度相对应的拉引速度

厚度/mm	拉引速度/m·s⁻¹
>6	0.047 ~ 0.033
明显增厚	<0.031
8.7	0.021

玻璃带难以拉薄的主要原因有两个。

玻璃横断面受力不够：玻璃带在摊平后待拉薄前的黏度约为 10^4 ~ 10^5 Pa·s。要把该黏度下的玻璃拉薄，必须有足够的拉力。可是由于玻璃带是自由地漂浮在光洁的锡液面上，二者之间摩擦阻力很小，只要有很小的拉力，整个玻璃带就会向出口滑动。此时玻璃带断面受的力远远小于克服玻璃内摩擦力所需的力，所以不能明显地改变玻璃的厚度。

玻璃表面张力增厚作用显著，玻璃摊平后，随着温度降低，玻璃的黏度和表面张力都有增加。但玻璃黏度在高温时变化不大，而表面张力使玻璃板宽收缩的作用却十分明显。表面张力有力求维持平衡厚度的作用，并与力图拉薄玻璃的拉引力相抗衡。因这时玻璃黏度不大，不足以有效阻止玻璃的收缩，所以尽管加大拉引力，玻璃还是维持接近 6 mm 的厚度。

③ 控制厚度的措施　针对上述阻碍玻璃拉薄的因素，提出了克服的相应措施。一是在玻璃摊平后充分地降低温度即冷却玻璃带，二是设置拉边辊。

冷却玻璃带：玻璃的表面张力与温度成线性关系，而其黏度同温度成指数关系。在摊平抛光区，黏度值较小（约 10^3 Pa·s），表面张力的作用比较明显，有利于玻璃的抛光。在摊平抛光区之后，降低玻璃带温度，使黏度增至 10^5 Pa·s，增加两个数量级。而表面张力增加不多，相对来说表面张力的增厚作用大大减弱。这样为玻璃的拉薄创造了有利的条件。如钠钙玻璃在黏度为 10^3 ~ 10^4 Pa·s 时，表面张力为 0.33 N·m。当黏度为 10^5 Pa·s 时，表面张力为 0.343 N·m；后者仅增加了 0.007 N·m。这时决定玻璃形态的主要因素是黏度。能使玻璃被拉薄的拉力由玻璃黏滞力决定，约为10 791 Pa。而使玻璃变窄变厚的纯表面张力只有 107.9Pa。前者比后者大 100 倍，这就是说，在玻璃拉薄过程中，表面张力的增厚作用大大减弱。

冷却玻璃带并加以拉薄的方式，最初是用强制冷却而后重热的方法，称为强冷重热拉薄法。这种方法的主要缺点是，由于强冷及重热，不能保持抛光区形成的光洁表面。进一步提高拉引速度及生产更薄的玻璃将有困难。同时强冷重热工艺使热耗增大。为了克服上述缺点，后来变强制冷却为逐步冷却，发展成为徐冷拉薄法。

设置拉边辊：拉边辊是用石墨或不与玻璃液粘连的金属材料制成。拉边辊头部有齿辊，可以调整转速。通过调整齿辊同玻璃带拉引之间的速度差，就可以改变玻璃所受拉引力，使玻璃被拉成不同的厚度。

为了充分发挥拉边辊的作用，它只能设置在降温区 850 ~ 700℃的部位。如果设在高温部位，则会由于玻璃黏度小，拉边辊作用失灵，拉引辊的拉力就会作用到摊平抛光区。拉边辊是成对并且对称地安置在玻璃带的二侧。辊的轴心，要同玻璃带纵向有一定的角度。

拉边辊有如下两种作用。

拉边辊的转速小于拉引辊拉引速度，因而造成一个速度差，从而使拉边辊前方（摊平抛光区）玻璃带的拉引速度，远远小于拉引辊的拉引速度，从而节制了摊平区玻璃带的拉引速度，保证了摊平抛光过程不受拉引速度的影响。

拉边辊的转速可以调整。通过调整拉引辊同拉边辊之间的速度差，使两辊之间的玻璃带横截面可以受到预定的拉力。这犹如把玻璃带固定在拉边辊上，由拉引辊施加足够的拉力，因而可以把玻璃拉薄。

如拉引 3 mm 厚玻璃，第一对拉边辊速度为 0.085 m/s，最后一对为 0.17 m/s。在拉引速度为 0.21 m/s 时，它与最后一对拉边辊速度相差 0.04 m/s。当玻璃黏度为 10^7 Pa·s 时，玻璃所受拉引力达 10 791 Pa。

在 840 ~ 860℃温度范围内，玻璃是各向同性、不可压缩的黏滞性流体。在拉引力作用下，玻璃带的宽度和厚度成比例地收缩。为了保证一定的板宽，就要制止玻璃带的横向收缩，拉边辊同时也起到了这种作用。拉边辊拉住或压住玻璃带两侧边部，当玻璃带在表面张力作用下出现横向收缩时。拉边辊就对玻璃带施加反作用力，阻止其收缩，从而保证了摊平区形成的板宽。

拉边辊设置对数同要求的板厚有关，如板厚为 5 mm、3 mm、2.5 mm 时，相应拉边辊对数为 1、4、5 对。设置拉边辊区域，玻璃带边部粘度适宜的范围是 $10^{5.9}$ ~ $10^{7.4}$ Pa·s。

采用拉边辊后，玻璃的厚度同拉引速度有一定的对应关系，玻璃愈薄，拉引速度就得愈高，如表 5.2-17 所示。

表 5.2-17　浮法玻璃拉制速度

厚度/mm	2	3	4	5	6
速度/ $m·h^{-1}$	900 ~ 1 200	590 ~ 730	400 ~ 1 300	250 ~ 450	200 ~ 400

（2）浮法成形过程

按玻璃拉薄过程冷却的方式，浮法成形分成强冷重热拉薄法和徐冷拉薄法。在此基础上 1975 年又出现了把流液道和流槽结合在一起的新式玻璃液流入法。

1）强冷重热拉薄法　该法的锡槽，分成四个区：摊平抛光区、强冷区、重热区、硬化区。

① 摊平抛光区　是锡槽的玻璃液流入端，温度在 1 050 ~ 900℃，玻璃黏度为 10^8 Pa·s 左右的区域。连续均匀流入锡槽的玻璃液，由于其密度小于锡液，在该区温度下，就摊开成上下表面平行的玻璃带漂浮在锡液上，如图 5.2-20。与此同时，玻璃带被火抛光。

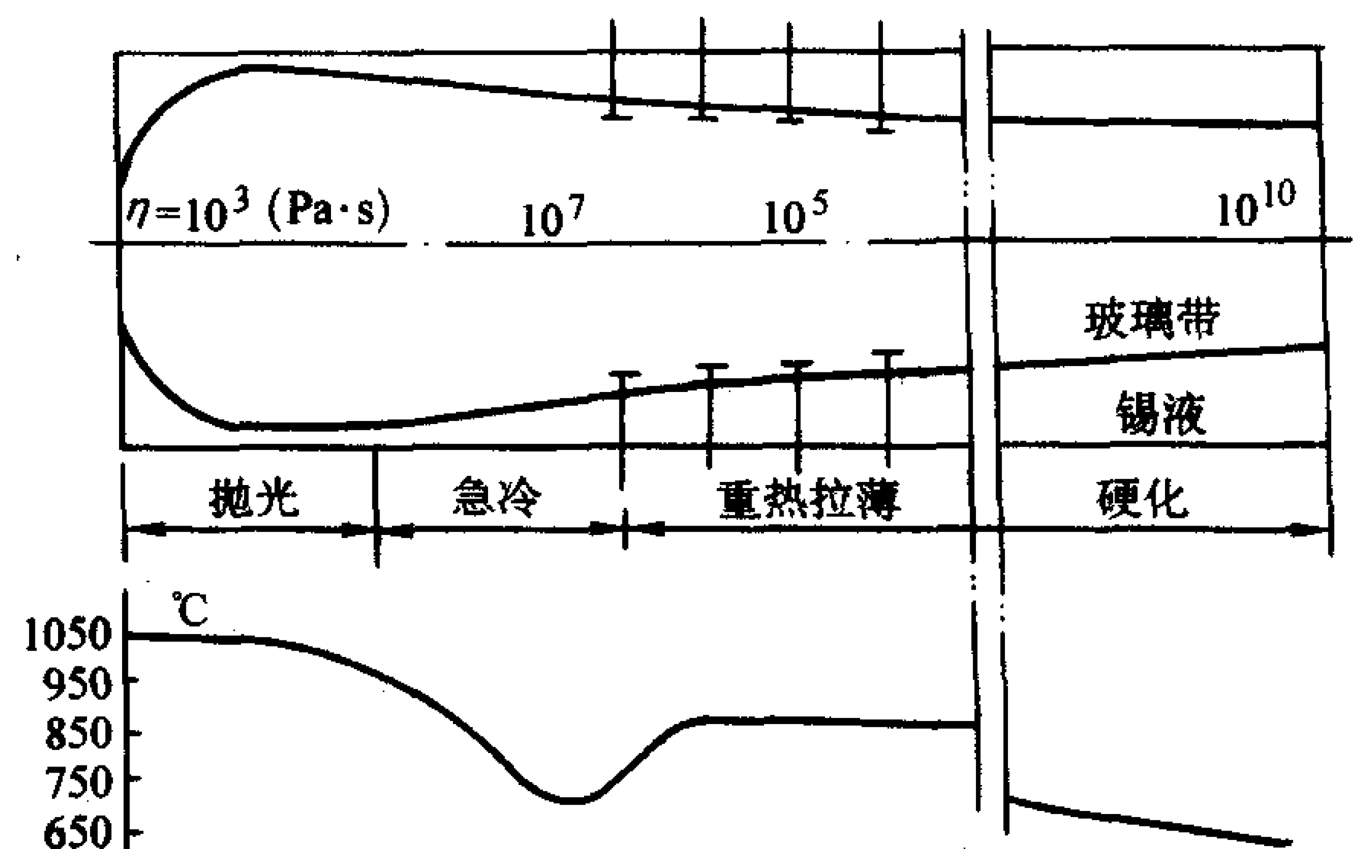


图 5.2-20　强冷重热拉薄法

经过抛光后，玻璃就具有极其平整、光滑的表面。摊平、抛光过程所需时间总共约为 2 min。

② 强冷区　该区温度由摊平阶段的高温降至 900 ~ 700℃。如生产厚度小于 6mm 的玻璃，就要加大对玻璃的拉引力，但这个拉力又不应该传到摊平抛光区，所以对抛光后的玻璃强制冷却到 800℃左右，然后再缓慢自然冷却至 700℃。该温度下的玻璃，具有较大的黏度（$\eta = 10^6$ ~ 10^7 Pa·s），可以承受一定的拉力。一般是在锡槽的两侧设置拉边辊，它将锡槽尾部拉引辊的拉力限制在降温区以后各区，而不能传到摊平抛光区。这就为在升温区拉薄玻璃创造了条件。

玻璃在强冷区内黏度急剧增大，为防止玻璃带在黏度增大过程中由于表面张力的增厚作用而使玻璃带变窄，玻璃带的降温速度要快。

③ 重热区　该区温度为 700 ~ 860℃。将上一区变冷的玻璃重新加热至 850℃左右，黏度下降至 $10^{4.65}$ ~ $10^{5.35}$ Pa·s。在该黏度下，其表面张力使玻璃带变厚的作用不明显，在受拉力作用后，玻璃带易于伸展变薄，并且厚度、宽度几乎按比例减小。玻璃带在该区形成了一个收缩过渡段，或称为变形区。基本上达到了要求的宽度及厚度。重热区的长度同冷却方法、锡槽温度、拉引速度、熔化玻璃喂入量等因素有关。

④ 硬化区 硬化区的温度降低 600～650℃。目的是增大玻璃黏度，使之足以在保持原状情况下拉出锡槽进入退火窑。如锡槽出口温度偏高，则玻璃带在被引上转动辊时会出现塑性变形，反之，如过低，则会断板，并使锡液的氧化加剧。

锡槽中各区玻璃带的横向温度应均匀一致，温差应小于 5℃，否则玻璃带会出现跑偏现象。如板根处温差大，则板根会偏向温度较低的一侧，使玻璃带不稳定。

玻璃由池窑经流槽流进锡槽，流槽温度一般为 1 100℃左右。实践证明该处温度低些有助于消除小波纹。

2）徐冷拉薄法 由于强冷重热拉薄法，玻璃不能完好地保持抛光区所生成的光洁表面，影响表面质量的进一步提高。同时也限制了拉引速度的提高及薄玻璃（小于 3 mm）的生产。此外，强冷重热工艺热耗大。1974 年以来，出现了徐冷拉薄法，以克服上述缺点，见图 5.2-21。

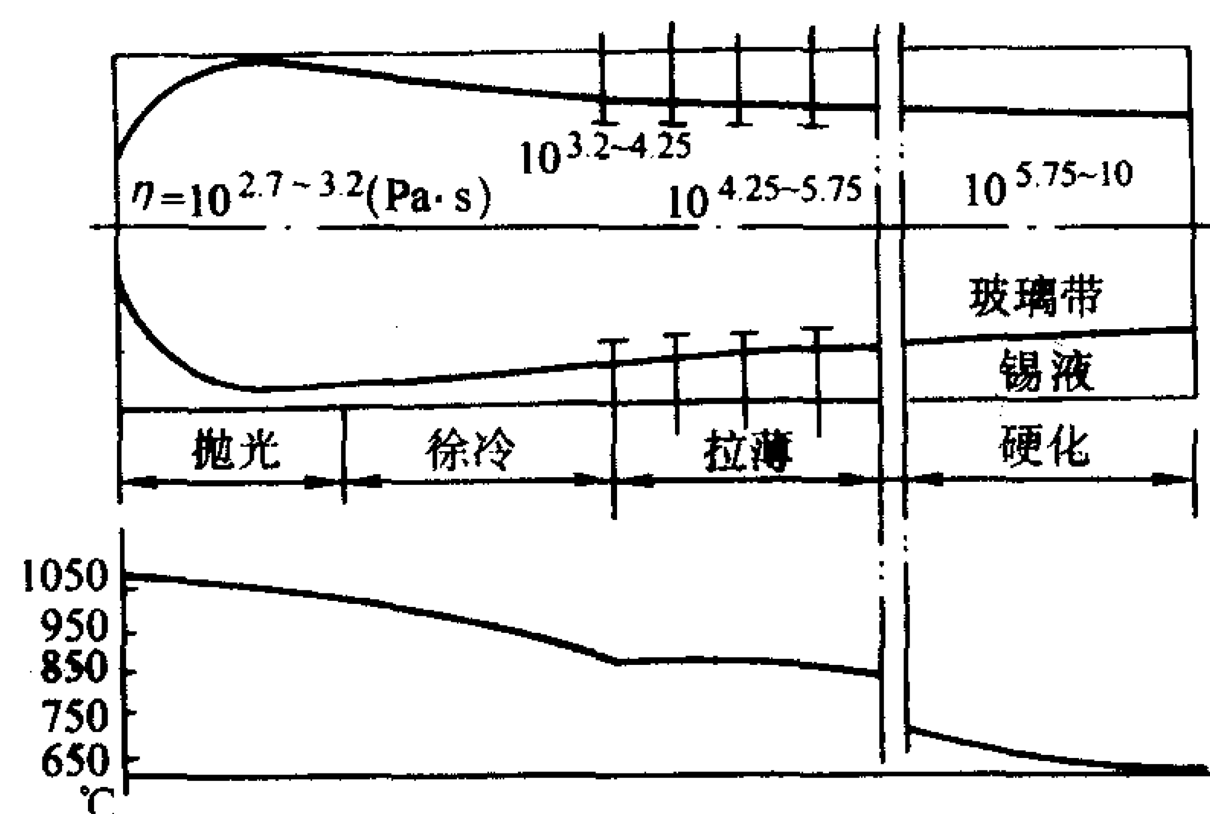


图 5.2-21 徐冷拉薄法

徐冷拉薄法特点是玻璃带在离开摊平抛光区后，不再进行强冷和重热，而采用逐步冷却至 850℃的方法．其黏度为 10^5 Pa·s。这种方法生产的玻璃，表面质量超过机械磨光玻璃。拉引速度高，玻璃带收缩率降到 28%以下。

3）浮法新工艺

① 坎式宽流槽 早期的浮法生产，池窑的玻璃液是经流液道和流槽自由降落到锡液上，落差为 50～70 mm。流槽宽度为 850～1 100 mm。流出的玻璃液流宽度小于制品宽度。这样，就使玻璃液在锡液上的摊平时间拉长，也影响玻璃的横向平直性。

1975 年，美国匹兹堡公司对上述浮法玻璃液的输送通道加以改革，采用坎式宽流槽（图 5.2-22），把流液道和流槽结合在一起。其特点是宽流槽上的水平面同锡液上的玻璃带的中间流动层标高一致，玻璃落差很小。此外，宽流槽的宽度同玻璃成品宽度相近，玻璃液由宽流槽拉出时，在横向各点的流速近似一致，玻璃液无需摊平过程，玻璃带厚度更加均匀，光学质量也大大提高。此外，采用坎式宽流槽可以缩短锡槽长度。

② 电浮法 是生产颜色浮法玻璃的一种方法（图 5.2-23)。在锡槽内的玻璃表面上以着色金属作为正极，以锡液为负极。通以直流电，经过电解金属离子进入玻璃表层，使玻璃的一面着色，其所着成的颜色，决定于选用的金属正极。如用银－铋合金作正极就可以得到黄色；用镍－铋合金作正极得到红色等。

(3) 锡液的污染及对玻璃质量的影响

锡槽中锡液纯洁与否，对所生产的玻璃影响极大，而且影响到锡的消耗。锡液的污染，主要是指锡液中有氧、硫混入，生成 SnO，SnO_2 或 SnS，SnS_2。它们将导致玻璃产生许多缺陷。氧、硫主要来自锡块、玻璃、锡槽空间保护气体及锡槽缝隙漏入气体等。

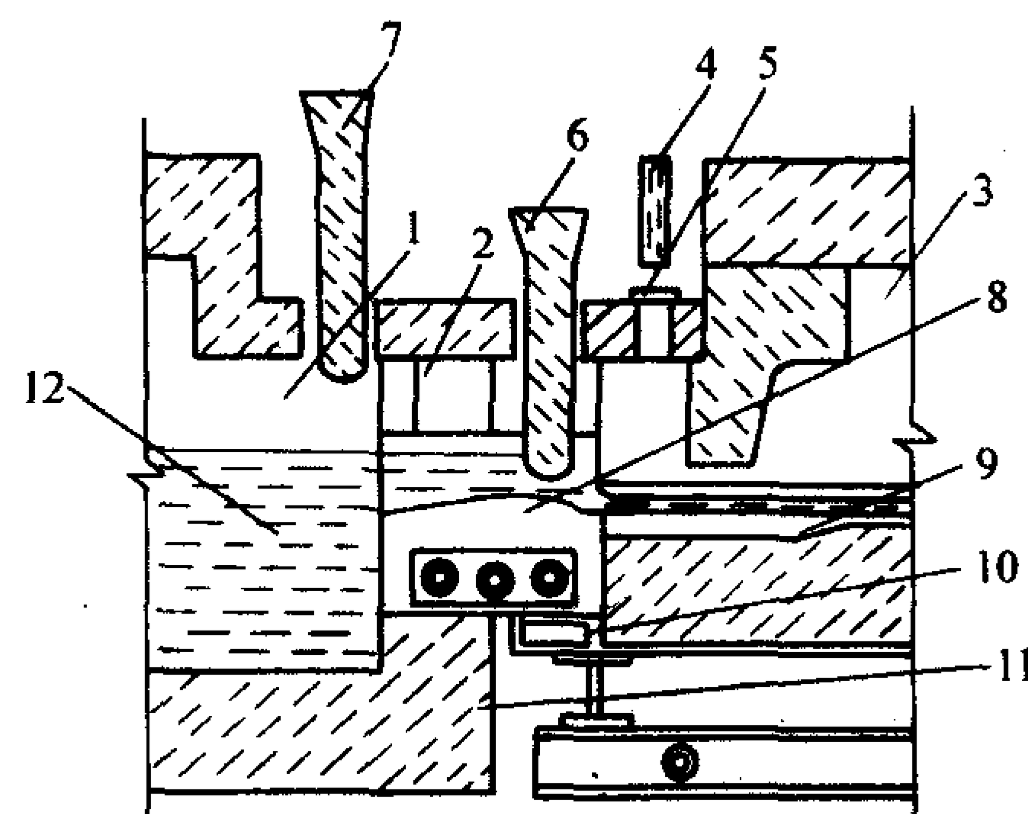


图 5.2-22 坎式宽流槽
1—池窑冷却部；2—输液系统；3—锡槽空间；4—冷却隔板；5—盖砖；6，7—闸板；8—坎式宽流槽；9—锡液；10—钢件；11—池窑池墙；12—玻璃液

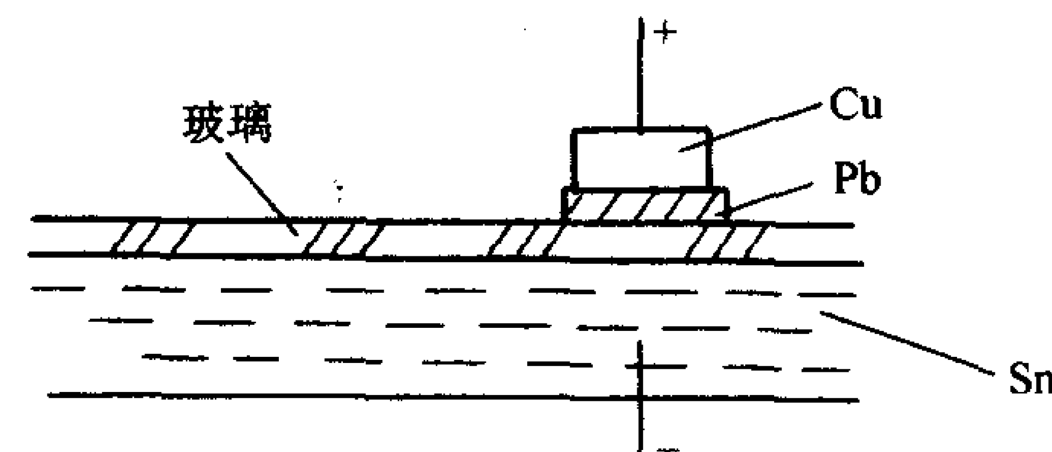


图 5.2-23 电浮法

当锡液中的氧含量增加时，加速了锡的氧化，生成 SnO 和 SnO_2。它们将使玻璃的下表面产生“雾点”（由于玻璃降温时溶解氧逸出所致)，沾锡（SnO 扩散进入玻璃中使其对锡有亲和性）的现象。表面含有 SnO 的玻璃淬火时，会出现淬火彩虹。

硫同锡生成的 SnS，在 865℃以下呈固态，浮在锡液上，会划伤玻璃。锡液中其他元素的氧化物、硫化物，同样会以细小浮渣的形式存在，影响玻璃的质量。

SnO 及 SnS 易挥发，在冷凝时落在尚没硬化的玻璃上表面，形成坑点，引起光的畸变，称为“光畸变点”。

防止锡液污染的措施是通入保护气体，在锡液中加保护物质以及使锡液同保护气体隔离等。

保护气体是含氧量极低的还原性惰性气体。一般是以氮为主加上适量的氢，氢的含量约为 0.5%。保护气体中的氢可以迅速同混入的氧反应，还能使锡的氧化物还原。

锡液中加保护物质是指加入比锡活泼的元素，它们可以优先同氧反应生成浮渣，然后除去。常用的有钠、镁、锂、铜及锌。

在锡液同保护气体接触部分，可覆盖一层保护物质。如氯化钠和氯化锌的混合物，石墨鳞片、硅藻土等，这样可以减少保护气中的氧、硫同锡液反应的机会。

(4) 浮法玻璃成分

浮法成形具有高速的特点。要求玻璃料性短，硬化快。此外，在玻璃液摊平后的降温过程中，为防止表面张力的增厚作用使玻璃带过度收缩，也要求玻璃能快速硬化，因此，浮法玻璃采用高钙低碱成分。

浮抛窑中上部空间是还原性气氛。为防止玻璃中易还原的组分被还原析出，造成玻璃不透明或者着色，所以浮法生产的玻璃不能含有砷、铅、锑、铜等元素的氧化物。

为防止锡的污染，玻璃中的 SO_3、SO_2 组分要严格控制，芒硝不能用的太多。由芒硝引入的 Na_2O 应低于 0.5%。

玻璃中 Al_2O_3 及 Fe_2O_3 的含量应较低。降低 Al_2O_3 的量，可提高玻璃的外观质量。由于锡槽空间是弱还原性气氛，为防止具有强着色能力的二价铁对玻璃的影响，要求浮法玻璃

含铁量要更低。浮法玻璃的一般成分如下（质量分数/%）：

SiO_2 71.26～73.0；CaO 7.70～9.20；MgO 2.90～4.00；Al_2O_3 0.10～1.60；Fe_2O_3 0.07～0.12；R_2O 13.26～14.00；SO_3 0.20～0.30。

4.2.2 引上成形

(1) 有槽垂直引上法

该法又称"弗克法"，是比利时人弗克1902年提出的，1913年投入工业生产。成形特点是玻璃液通过槽子砖，再经引上机拉引形成平板玻璃。

有槽法的优点是成形容易控制，可以生产0.4～2 mm的薄玻璃。一座池窑可安装多台引上机，一般可生产0.4～20 mm厚的玻璃。引上机机膛同时又是退火设备。

有槽法的缺点比较多。由于使用槽子砖，玻璃板上波筋，线道等缺陷难以根除。光学畸变较重。并且要经常"打炉"、更换槽子砖，其引上作业周期一般大约为250h。单机产量也比其他成形方法低。由于上述原因，世界各国近年来几乎没有新建有槽生产线，原有的也正被其他方法所代替。

1) 有槽引上成形过程及原理

① 槽子砖　它是有槽法的成形装置，系中间具有缝隙的狭长形耐火黏土砖，缝隙中间宽，两端逐渐变窄，上大下小成弯曲状，以便于玻璃液由下向上流出。缝隙的口部称为槽口，其长度比引上的原板约宽250 mm，宽度随引上速度增大而增大。槽口两端变窄部分称为槽口锥体，引上速度愈大锥体愈长。锥体的宽度与成形温度有关，温度愈高锥体的宽度愈小，以保证不致因冷却收缩使板边过厚，并便于拉边。槽口必须光滑避免产生波筋等缺陷。当槽子砖沉入玻璃液中至槽口低于玻璃液面时，由于静压力的作用，玻璃液由槽口向上涌出被引上成为原板。为了避免玻璃液从槽子砖上面流入，槽子砖具有高于槽口平面40～50 mm的边缘，如图5.2-24所示。

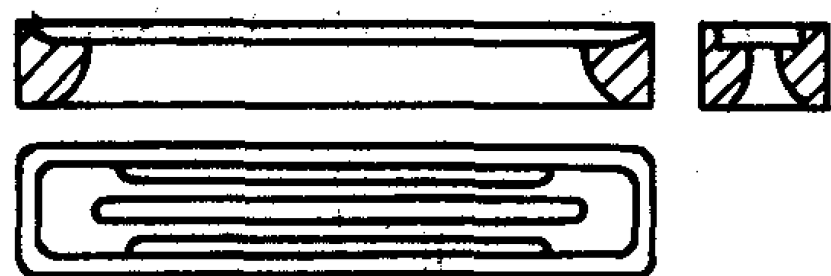


图5.2-24 槽子砖

② 引上室结构及成形过程　玻璃液经通路流入引上室，为保证引上室特定的温度、压力制度，需要把引上室同通路的空间隔开，一般采用伸进玻璃液之中（150～250 mm）的桥砖（大梁砖）作为分隔设备。这样还可以阻挡玻璃液面上的杂质进入引上室（图5.2-25）。

玻璃液由通路1经桥砖下端进入引上室，小眼2是供观测和清除积聚杂物用的小洞。图中6是被压入玻璃液中一定深度的槽子砖。进入引上室的玻璃液，通过槽子砖下孔壁上升至槽子口。在玻璃液静压力及表面张力作用下，玻璃液自动溢出槽子口并形成板根，板根7处玻璃液在引上机石棉辊9的拉引下，继续上升，并经受冷却水包4及5周围冷气流的急剧冷却，逐渐硬化形成玻璃原板进入引上机膛退火。

③ 成形原理　平板玻璃引上成形，主要靠板根的成形及边子的成形，见图5.2-26。

板根的成形：压入玻璃液中一定深度的槽子砖的槽口和引上室之间构成连通器。当槽子砖上表面高于液面而槽口低于液面的条件下，玻璃液在静压力的作用下，克服槽子砖阻力，沿槽口溢出。在阻力、静压力、重力和表面张力作用下，沿槽口形成一突出条带，形成了板根。

板根的形状取决于槽子砖沉入玻璃液的深度、玻璃液温度和引上速度。

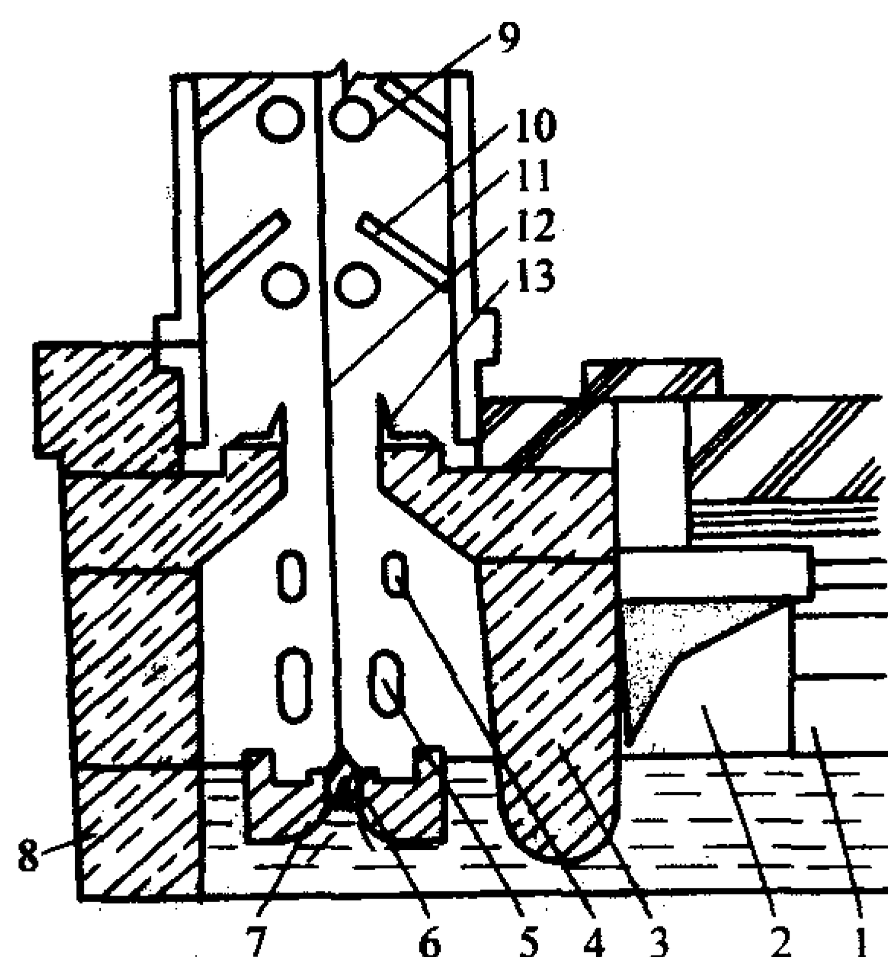


图5.2-25 有槽引上室

1—通路；2—小眼；3—大梁；4—辅助冷却器；5—主冷却器；6—槽子砖；7—板根；8—池墙；9—石棉辊；10—鱼鳞板；11—引上机；12—原板；13—角铁

玻璃液在槽口溢出速度、流量，除同槽口长宽有关外，主要取决于槽子砖沉入玻璃液深度。沉入越深，则槽唇同引上室液面产生的静压差也越大，玻璃液沿槽口上升速度就快；反之，上升速度慢。玻璃液沿槽口流出量，同引上机引出玻璃液量应当相适应。如流出量大于引上机引走的玻璃液量，则出现漫流现象，玻璃液将流至唇口两侧，板根破坏，不能操作。反之，则板根变窄，并下降至槽唇水准以下，冷却减弱，影响引上速度，产量下降。

槽子砖产生的压力 H 同玻璃液流速 W 关系如下

$$H=\frac{W^2}{2g}+\frac{W^2}{2g}\xi \qquad (5.2\text{-}23)$$

式中，H 为槽子砖产生的压头；W 为玻璃液在槽口断面上流速；g 为重力加速度；ξ 为阻力系数。

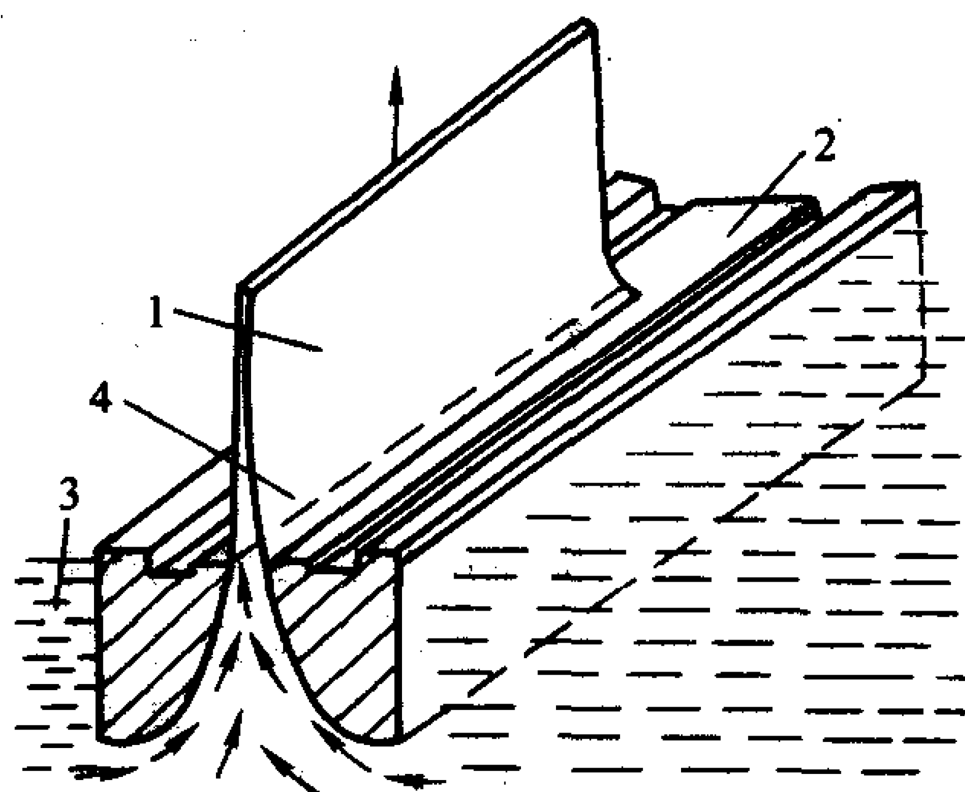


图5.2-26 有槽法成形示意图

1—厚板；2—槽子砖；3—玻璃液；4—板根

玻璃液温度提高，其黏度下降，玻璃液流速增加，同时流动阻力也减小，使玻璃流量增加，板根增大。如玻璃液温度下降，则刚好相反。引上速度改变时，板根的形状也随引上玻璃液量的多少而变化。窑压增加，热气流进入冷却通路，玻璃温度升高，板根增大。玻璃液面是否稳定，也会影响到板根的形状。

边子的成形：边子是指原板两侧较厚的边缘部分重要条件之一，也是影响引上作业的重要因素。

玻璃原板的宽度，永远小于槽口的长度。这是由于板根在引上机拉引上升的过程中，受到使其变窄的作用力：一是处于热塑状态的玻璃，在纵向受到拉伸时，其横向必然产生收缩变窄；二是高温热塑状态的玻璃，具有黏着力和表面张力的作用，也会使玻璃收缩变窄。玻璃温度变化，其黏着力

和表面张力的比例随之变化，故收缩情况也不同。

玻璃液经槽口引上过程中，在上述两种力作用下，边子变窄的过程见图5.2-27。在各种熔制因素稳定的条件下边子的成形，是原板成形的，玻璃液 H 在上升的过程中经过 f 到 a 各点。在点 $e\sim f$ 区间，温度高、黏度低，容易在力的作用下产生变形，该段变形 Se 等于其表面张力引起的收缩 S_6 同纵向拉力引起的收缩 S_μ 之和

$$Se = S_6 + S_\mu \qquad (5.2\text{-}24)$$

在点 $e\sim c$ 的区间，玻璃在引上室受到水包急冷，黏度急剧增大，使变形的阻力增大。而表面张力只有很小的增加，这样，玻璃在 $e\sim c$ 区间的收缩 Sc 将小于 Se。玻璃 H 继续上升，经过 $c\sim a$ 区间时，受到进一步冷却，黏度值变得很大，表面张力，纵向拉力都不能使玻璃产生变形，S_6 及 S_μ 在这时等于0，玻璃不再收缩，这时玻璃的宽度就等于板宽。

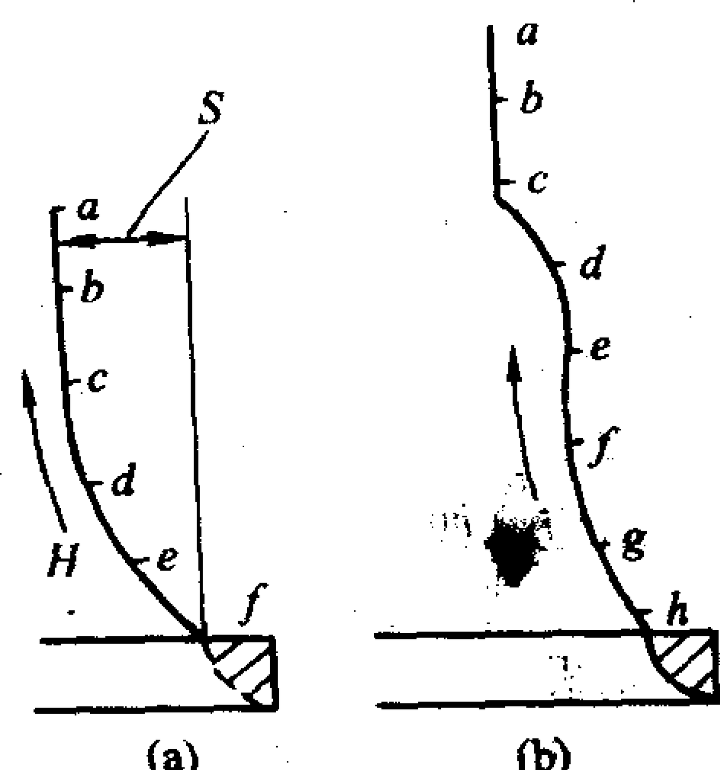


图5.2-27 边子成形示意图

当边子在上升的过程中，如遇到意外的局部冷却，边的相应部位就要向外突起，如图5.2-27所示。如果在图的 e 处受到突然冷却，温度较正常作业温度低，其黏度增大，使 S_6 及 S_μ 较正常条件下小，边子就向外突起。冷却强度越大，则突起的部分越大。边子的变化一般为1～2 cm。反之，如遇到温度增高情况，边子就会向内收缩。温度越高，收缩的越大。

由上述两种情况可以看出，玻璃在离开槽子砖后的一段时间，温度制度对板宽的影响极大。如果温度制度不稳定，则边宽就会不规则，影响引上操作。

原板厚度的改变：原板厚度的改变称为改板。除槽子砖外，这主要由引上机对玻璃的拉伸力来决定。原板的拉伸力随引上速度的变化而变化，拉伸力变化，原板沿厚度方向的收缩也变化，这样控制引上速度就可以制得各种厚度的玻璃板。如加快引上速度，玻璃液在板根处的时间变短，温度下降的慢，黏度相对地变低，就降低了拉薄的阻力，玻璃板变薄。

2）有槽引上玻璃成分　有槽引上法玻璃成分，除具有平板玻璃成分共性之外，对玻璃的析晶性能有更严格的限制，这是因为槽子砖口处的玻璃液，正处于析晶温度范围，同槽子砖黏附的玻璃液易于析晶，这是该法的主要缺点之一。为了减少析晶的产生，要求玻璃的析晶性能要特别低，析晶上限温度要低，晶体成长速度要慢，析晶温度范围要小等，可采取降低CaO的含量、增加MgO的办法来实现，这样的组分，称为高镁成分。

有槽引上玻璃常用的组成范围（质量分数/%）为 SiO_2 71.5～72.5；MgO 3.5～4.0；Na_2O 14.0～15.0；CaO 6.0～7.5；Al_2O_3 1.8～2.5；Fe_2O_3 0.1～0.2。

MgO太高会出现透辉石结晶，氧化镁含量应控制在4.00～4.20。近年来提高了 Al_2O_3 的含量，可以提高引上速度增加产量，降低碱的消耗量。但含量太多，会导致波筋多，平正度差等缺陷。一般控制在2%左右。

（2）无槽引上成形

无槽法最初是由美国匹兹堡玻璃公司提出的。1930年以后应用于工业生产，称为匹兹堡法。这种方法吸取了有槽法和平拉法的优点，如取消了槽子砖，在引上室液面下埋设引砖，采取自由液面引上成形。

该法的成形温度高，析晶可能性小，玻璃中碱含量比有槽法低1.5%～2%。玻璃质量高于有槽及平拉法，如没有波筋，化学稳定性好，有的可以接近浮法玻璃。此外，无槽法引上速度比有槽法可以高15%～30%。引上作业周期长，为1 000～4 000 h。

生产品种可以多样化，一座窑可设置8～12台引上机，可以生产厚0.4～20 mm，宽达4.5 m的玻璃。

无槽法采用自由液面引上成形，对玻璃的化学均一性，温度均匀性和引上室气流的控制，要求十分严格。生产操作比有槽法难，玻璃厚薄差大，不易生产小于2 mm的薄玻璃。

由于该法工艺难度大，发展较慢，在浮法普遍推广以后，它的发展就更受到限制。

1）无槽法引上室结构及成形过程　图5.2-28表示无槽法引上室结构，桥砖1是通路同引上室的分隔设备，下端深入玻璃液中200～450 mm，桥砖同端墙2之间的部分称为引上室，桥砖有重要作用，通过其深入玻璃液程度的变化，它能在一定程度上调节玻璃液流，影响流往板根的玻璃液，由于桥砖把通路同引上室的空间分开，所以能排除池窑内气流对引上室气流的干扰。引砖4是无槽法成形的重要设备，也称为沉砖或挡热黏土砖。它的作用是挡热、分流和稳定板根，它被压入玻璃面以下80 mm左右。L型砖3是一对悬着的黏土大砖，距液面20～25 mm，也起隔热作用。冷却器5对玻璃原板强制冷却以实现成形。吊平磅9避免热气流对板根的影响。八字水包6起降低原板和进入机膛气流的温度的作用。

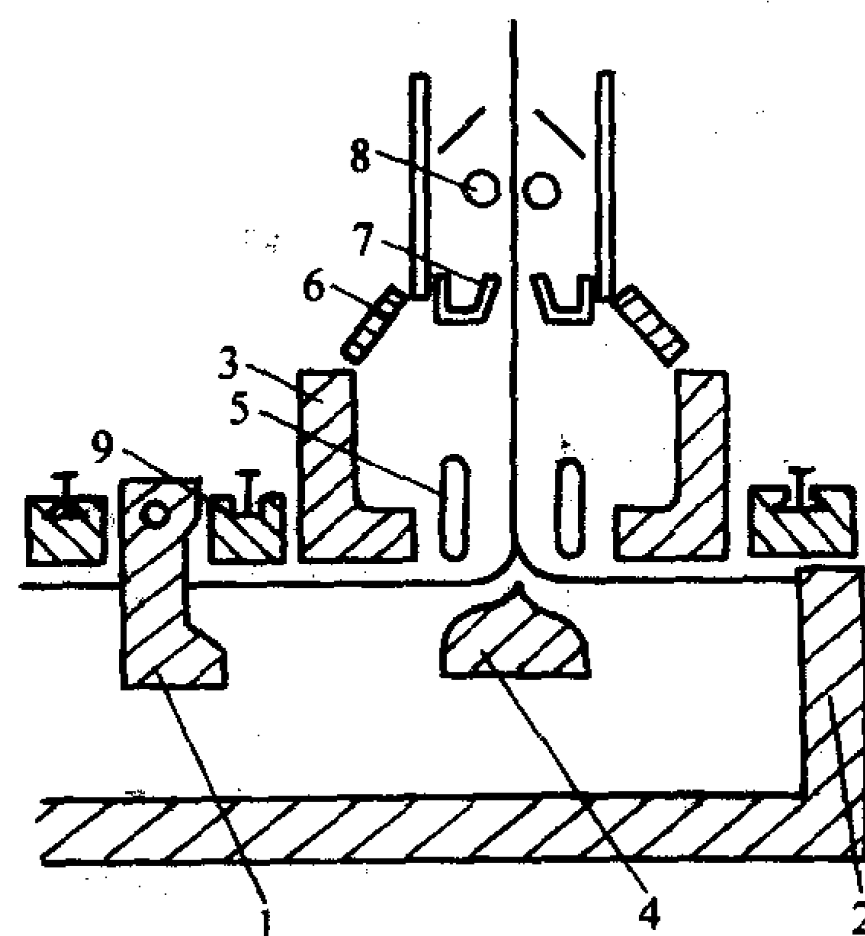


图5.2-28 无槽引上室示意图
1—桥砖；2—端墙；3—L型砖；4—引砖；5—冷却器；6—八字水包；7—槽钢；8—石棉辊；9—吊平磅

通路的玻璃液，经桥砖1进入引上室，在拉引力作用下，表层玻璃液在引砖上部汇合，并被引出液面，形成板根，在冷却器作用下硬化。在硬化过程中，原板上升速度逐渐增大，在超过冷却区的高度时，接近引上速度，过了引上室后，就达到引上机拉引速度。这时原板完全固化定形，进入引上机膛退火。

2）成形原理　无槽法成形原理，同有槽法基本上相似。但由于无槽法不用槽子砖而用引砖，所以板根及边子的成形，都有自己的特点。

板根的形成：由表面流的玻璃液自由汇合被引上进入板

根。因此，表层玻璃液的温度及温差情况，对原板的成形有极大的影响，无槽引上作业对玻璃液温度、玻璃液对流及引上室气流的波动，非常敏感。这就要求尽量保持成形室工艺条件稳定。

引砖把引上室玻璃液分成上层与下层两部分。这样，上层玻璃液就避免了下部玻璃液的热辐射作用，同时被主冷却器强烈地冷却，温度下降，黏度值增大，表面层就变成了塑性玻璃带。在引上机拉引力作用下，引砖两侧的塑性玻璃带向引砖上方移动、在引砖中心凸缘处合成板根。

由板根形成过程可以看到，冷却强度大，表面层的塑性玻璃带就厚，板根也就增厚。反之，板根变薄。影响表面层玻璃液冷却的因素很多，主要有以下几点。

① 引砖上部玻璃液的数量如多，则向上散热多，表层温度降得慢。玻璃液的多少是由引砖的沉入深度来决定的。

② 引砖宽，可以更多地遮挡下部玻璃的辐射热，表层冷却加快。

③ L型砖辐射如距板根近，辐射作用大。

④ 冷却器的冷却强度同冷却器种类及布置位置有关。

⑤ 引上室气体对流热交换的程度。

⑥ 引上速度快，表面层流动快，冷却时间短，塑性玻璃带变薄。

板根的厚度除受成形室工艺条件影响外，池窑的熔制制度及熔化质量，也会直接使板根厚度发生变化。如熔制温度及压力发生波动，引上室玻璃液温度也随之波动，板根就要改变。熔制玻璃液的密度如果不同，则表层玻璃的厚度也就必然不同。

边子的成形：同有槽法相比，无槽法采用从自由液面成形，玻璃成分中使表面张力增加的铝镁成分增多，成形温度比有槽法高，因而玻璃表面张力作用增加。这样将玻璃拉薄的拉引力就要加大，为防止原板在纵向拉力、重力和表面张力作用下强烈收缩，板边处外加的向外的拉力势必加大。设置边型砖和拉边器可满足边子成形的工艺要求。因受拉引的情况不同，板边抵抗拉引的阻力较大，而板中部的成形，是从玻璃自由液面拉引而成的，温度又较边部高，所以黏度小，拉引阻力小。如果板边同原板中部拉引阻力相差很大，则将使板边应力增加，这对引上速度的提高和薄玻璃的生产是不利的。

玻璃原板边部冷却强度较中部高，其温度低于中部，因而黏度及硬化速度均高于中部。这样，在原板硬化之前，边部同中部的拉伸程度就不相同，边部硬化早，拉伸变化较中部停止得早，反应在引上速度上，边部比中部速度快，直到接近引上室出口处，玻璃边部及中部全部硬化，整个原板速度才一致。随着引上速度的提高，这种差别也就越大。

由于上述原因，采用普通拉边器保持板边是不适宜的。要求拉边器能控制板边引上速度和板边玻璃液的流量，能消除边部厚度的波动。采用水冷强制旋转辊式拉边器，同边型砖配合，就能满足上述要求。旋转辊能方便地放开和拉紧边子。

旋转辊的辊头夹住原板板边，从玻璃液面至辊头间板边拉引速度决定于辊头的旋转速度。原板中部的速度，决定于引上机的拉引速度。辊头线速度应同引上速度相适应。如果辊头线速度过分小于引上速度，则由于进入边子成形温度较高的玻璃液量下降，原板端部温度下降，辊头下部板边将变厚、变宽，而上部在拉引力作用下，变宽变薄。如辊头线速度大于引上速度，则辊头上部板边会增厚变宽。为了说明辊头线速度 $V_{拉}$ 同引上速度 $V_{引}$ 的关系，引入旋转辊迟滞系数 η，$\eta=\frac{V_{拉}}{V_{引}}$，η 值同板边、板根中心区域的温度、进入成形玻璃液流的温度、原板厚度、引上速度等因素有关。调正旋转辊迟滞系数 η，可以改变原板的成形过程。某厂的 η 值为 1/2～2/3。旋转辊的辊头距液面高一般为 100～150mm。

3）无槽法玻璃成分　无槽引上法玻璃原板在引上过程中受到的拉引力要比有槽法大得多，并且表层玻璃液及板根表面层所受辐射热强度很大。为保证高速拉引下的原板的宽度及厚度，玻璃液必须是硬化较快的料性短的玻璃。

无槽法引上室的玻璃液温度高于有槽法，并且不存在易导致析晶的槽子砖，所以该法成形时析晶可能性小。由于以上原因，可以增加玻璃中 CaO 的含量，降低 Na_2O 的含量。无槽法玻璃成分一般如下（质量分数/%）：

SiO_2 72～73；Al_2O_3 1.0～1.5；CaO 7.5～8.5；

MgO 3.50～4.0；Na_2O+K_2O 13.30～14.50。

玻璃中 CaO 的含量增大，能降低玻璃液高温黏度，有利于熔制；又能增大玻璃液低温的黏度，可以提高原板成形时硬化速度，适应高速成形。

同有槽硝法相比，除 CaO 增加外，MgO，Na_2O、Al_2O_3 含量较低。CaO 同 MgO 之和较高，Na_2O 下降，提高了化学稳定性：Al_2O_3 含量降低，有利于熔化澄清。

（3）对辊法

日本旭玻璃公司，针对有槽法使用槽子砖给玻璃带来的不可克服的缺陷，废除了槽子砖，代之以一对平行设置的向外反向旋转的辊子。这种新的引上工艺，我国称为对辊法。日本称之为旭法。

这种方法是 1971 年日本宣布试验成功的。对辊法在一定程度上克服了有槽法的缺点，玻璃质量有显著提高，超过无槽法，可以稳定地生产薄玻璃，厚薄差小，生产率比有槽法提高 20%。

对辊法引上室结构见图 5.2-29。对辊 2 是中空的辊子，可由耐热金属、耐火材料或耐火材料被复合金材料制成。每根辊的横断面是两头粗中间细。当二根辊子相互靠近平行设置在玻璃液面一定深度后，二根辊子之间就形成了一道中间宽、二边窄的缝隙 7。玻璃液经缝隙 7 被石棉辊 6 拉引形成原板（玻璃带）5。

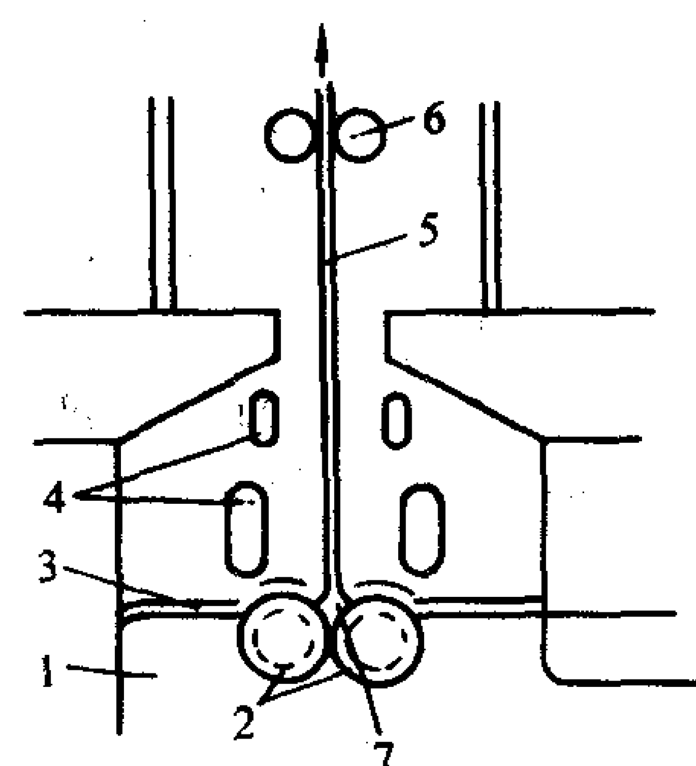


图 5.2-29　对辊法引上室

1—玻璃；2—转动式成形辊；3—辐射热挡板；4—冷却器；5—原板；6—石棉辊；7—缝隙

对辊上部玻璃带二侧设有水冷却器 4，用来加快玻璃带的冷却硬化。为防止玻璃液表面辐射热对玻璃带冷却的影响，在对辊外侧玻璃液面上设辐射热挡板 3。

辊子以极缓慢的速度相互反向旋转，转速是每天 1%～5 mm。旋转方式有连续旋转和间歇旋转两种。这样，在成型时出现在辊子上的析晶缺陷，由于不断地被带进玻璃液而熔化，所以不致影响玻璃的质量。

引上产量同辊沉入玻璃液的深度及缝隙大小有关。深度变化 10 mm，引上产量变化 15%～20%，缝隙变化 10 mm，引上产量变化 8%～12%。

对辊法是由有槽法变革而来，优点较多。从有槽法改为对辊法比较容易，所以这种方法将会进一步得到发展。

4.2.3 平拉成形

平拉法也称为水平拉引法。玻璃原板从自由玻璃液面引上至700~800 mm高度后，绕经一个转向辊，再沿水平方向拉引进入退火窑。这种成形方法是美国人克拉克发明，后经柯尔本及利比·欧文斯公司改造，故也称柯尔本-利比-欧文斯法，简称柯尔本法。这种方法的主要优点是：

1）产品质量高于有槽法　该法不用槽子砖，玻璃的析晶及表面缺陷较少。退火窑水平布置可以比引上法退火的垂直引上机膛长，退火质量比引上法好。特别是自20世纪70年代采用气垫转向辊后，玻璃质量得到进一步的提高，接近无槽法玻璃的质量。

2）拉引速度快，单机产量高　如生产2 mm厚的玻璃，拉引速度为有槽或无槽法的两倍。单机产量高达70 t/d。

3）产品品种规格多样化　一座池窑可设1~3条生产线，可以同时生产不同品种的玻璃。生产玻璃的厚度可为0.6~30 mm，宽度可为2.5~4 m。

4）连续作业周期比有槽垂直引上法长　转向辊可以在不停炉的情况下更换。

平拉法的主要缺点是：

1）平拉法成形室结构复杂　对玻璃液的化学均匀性及热均匀性有严格的要求。同时对引上室内气流要求有严密的控制。

2）不易控制　成形室横向温差大，控制困难，玻璃板厚度差也较大。

转向辊质量高，或采用气垫转向辊，可以减少或避免玻璃板面上麻点、条纹等缺陷。

（1）成形室结构及成形过程

平拉法输送玻璃液的通路及成型室结构如图5.2-30所示。玻璃液自池窑冷却部经通路9流进成形室的池盆4，图中2为隔断气流用水包，将成形室和通路空间分隔开来，防止池窑气流对成形室气流的干扰。水包系用冷却效果好的蛇形水包，外表包上一层经干燥脱水的石棉，高150 mm，深入玻璃液50 mm左右，上部同通路大砖相搭靠。池盆4容纳待成形的玻璃液，深200 mm左右。池盆要求用整体结构，以防止玻璃液漏出。冷却水包7使玻璃液表层温度降低，黏度增大，形成塑性玻璃带。当玻璃带引上后，必须对板根急冷，使黏度急剧增大以适应高速拉引。拉边器8控制板边，以防止板宽横向收缩。由自由液面引上的玻璃带，在700~800 mm高度贴靠转向辊，转角90°，成水平拉引进退火窑。

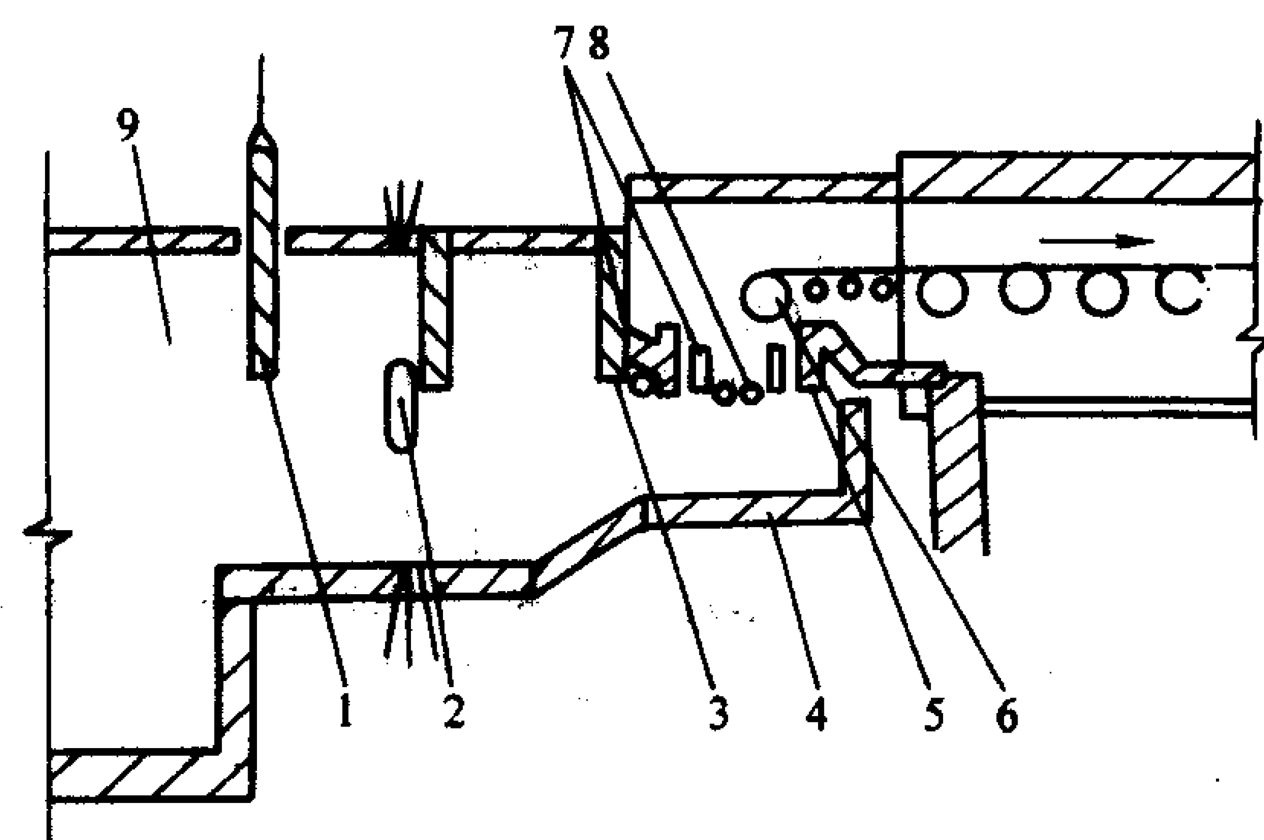


图5.2-30　平拉法成形室

1—闸板；2—隔断气流用水包；3—大梁砖；4—池盆；5—唇砖；6—转向辊；7—冷却水泡；8—拉边器；9—通路

池盆中玻璃液较浅，有时玻璃液热量散失过多，致使玻璃液温度不能满足成形要求，需要在池盆外部进行加热。

玻璃液进入分隔水包处的温度约为1 100℃，板根温度≤900℃，转向辊玻璃带温度650~700℃。

（2）影响平拉成形的因素

平拉法成形是自浅层玻璃液自由液面拉引成形。其原理与无槽法基本相同，。但由于该法玻璃液在池盆中的深度更浅，成形过程对玻璃液流的温差和气流对流的波动更为敏感，因此对生产工艺的稳定性，要求也就更为严格。

成形室玻璃液的横向温差，可以控制在15~20℃。过大，会使原板产生波筋、厚度不均等缺陷。成形室侧壁应加厚采用保温层保温。为保证成形室有足够成形温度，在池盆下边加热，热气流通过外唇砖下面进入成形池，加热板根外侧玻璃液，减少板根里外温差。

在玻璃带经过转向辊时，要在玻璃带两侧加火烧边，以防止板边温度过低产生炸裂引起掉炉。

成形室内气流分布是否合理及其稳定性如何，对玻璃质量影响很大。起主导作用的是成形室的冷却器，可以通过调整冷却器位置来调正气流。液面高度一般为10~15mm。

严格密闭成形室，可以起到保温和防止外界冷空气干扰室内气流的作用。如果室内有强烈的空气对流，就会使板根的玻璃液和处于可塑状态的原板产生温度差，导致玻璃板厚薄不均。

板根距料盆后壁的距离，对玻璃的质量有很大影响。当板根与后壁距离较远时，受玻璃及料面的波动影响较大，使板根左右飘动，板根不稳定。同时盆后壁处的玻璃液过剩，容易析晶。如果板根距后壁太近，则池壁处玻璃液的流量不足，出现凹形，影响拉引速度和质量，使玻璃条纹增加。

（3）平拉法玻璃的组成

平拉法成形用的玻璃化学组成，是采用了快硬的短性玻璃。这是由于该法是在自由液面成形、原板转弯90°以及高速拉引等所决定的。玻璃组成中CaO的含量高，Na_2O的含量减少。平拉法玻璃的组成为（质量分数/%）：

SiO_2 72~73；Al_2O_3 1.10~1.26；CaO 9.00~9.30；

MgO 3.0~4.2；Na_2O 13.0~13.2，Fe_2O_3 <0.10。

（4）气垫转向辊

为了克服处于可塑状态的玻璃带与金属转向辊接触而造成玻璃表面缺陷，采用空气垫把玻璃带与金属转向辊隔开的办法，获得了良好的效果。实践证明，采用气垫转向辊，可以消除金属转向辊给玻璃带来的麻点、印伤和擦伤等缺陷，玻璃表面光洁度显著提高。

1）气垫转向辊的构造　自气垫转向辊发明以来，各国都做了深入的研究，研制出了多种多样的结构，现就其中一例做简单介绍见（图5.2-31）。

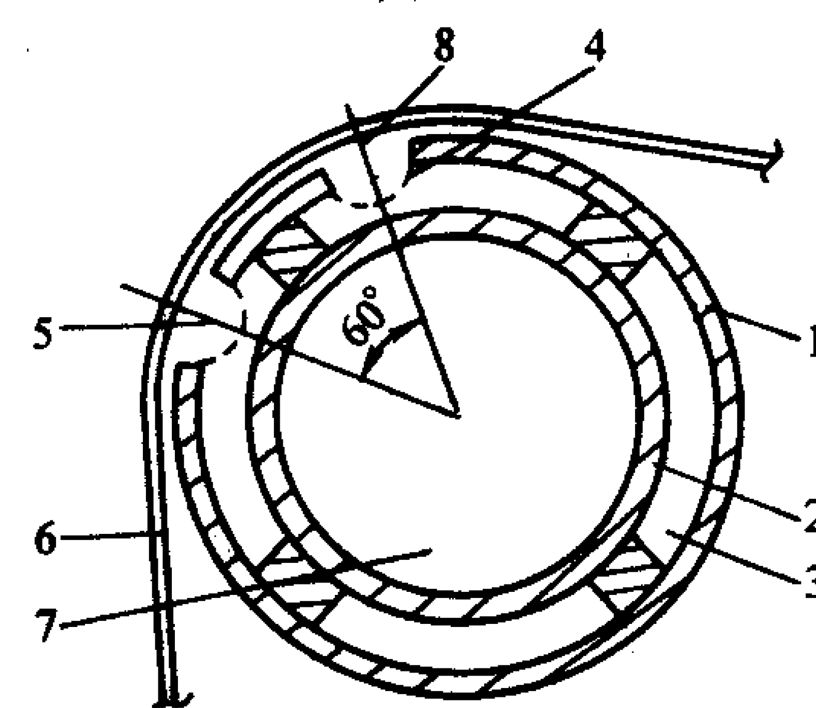


图5.2-31　气垫转向辊示意图

1—气垫辊；2—内套管；3—气室；4—混合室孔壁；5—混合室；6—玻璃带；7—水室；8—喷嘴

气垫转向辊由气垫辊1和内套管2构成。内套管管中有冷却水通过，称为水室。气垫辊和内套管之间是气室3，其中通入热的压缩空气，通过混合室孔壁4的小孔，进入混合室5，减压并形成均一状态的气流，其目的是防止气流直接冲击玻璃带造成缺陷。

2）气垫转向辊工作原理　预热至600℃左右的空气，经转向辊二侧压入气室，再由气室通过混合室孔壁进入混合室。从各个方向进入气室的微股气流，在混合室相互混合成均一压力的气体，由喷嘴8喷出气垫辊，在玻璃带6同气垫辊1之间形成气垫。调整空气压力，气垫就足以把玻璃带同转向辊隔开。

良好的气垫要严格控制气体的流量、温度和压力，具体要求如下：① 混合室设计应合理，不允许有气流束直接冲击可塑态的玻璃，否则会产生线道或条纹。

② 空气温度应与转向辊处玻璃带的温度接近。空气温度过高、过低都会使玻璃带的宽度、厚度发生变化。

③ 在满足生产工艺需要的气垫的前提下，空气的输入量应保持最低限度，以免过多的空气破坏成形室中的固有的气氛。

④ 空气的压力，在保证形成要求气垫的前提下，应保持最低值　如空气压力过大，不但浪费动力，反而破坏了玻璃带成形。

气垫转向辊可以像一般转向辊那样旋转。在玻璃带最初引上气垫转向辊拉引进退火窑时，转向辊是旋转的。在玻璃带运行正常时，气室内通入一定温度和压力的空气，气垫转向辊可在一定的角度下停止旋转，所以生产过程中它是静止的。如气垫发生意外的故障，可令转向辊旋转，不致使生产停顿。

4.2.4 压延成形

厚的平板玻璃、刻花玻璃、夹金属丝玻璃等都可用压延法来制造。压延法有两种形式，一种是平面压延，另一种是辊间压延。

平面压延法是将玻璃液倒在浇铸台的金属板上，然后用沉重的金属辊压延使之变为平板在隧道窑中退火。由于工作台温度条件不同，玻璃液的温度高，很难建立稳定的热制度，制得的平板玻璃表面不平整，玻璃板的下面常有很多小裂纹，在研磨和抛光时要磨去很厚一层玻璃。动力、材料和劳动力消耗都很大，而且要间歇作业，操作笨重都是它的缺点。

辊间压延法是将玻璃液浇到承受板上，然后在压辊间压过展成平板送去退火。在辊间压延的情况下，玻璃板的两面冷却的大致一样，玻璃同成形面接触的时间短，能采用较冷的玻璃液，这可以减少玻璃厚度上的温度梯度。玻璃比平面压延法质量好，研磨抛光时磨去量少，比较经济，但是存在着间歇作业的典型缺点。因之又进一步发展为连续压延法。

连续压延法的玻璃液由池窑的工作池沿流料槽连续流出，进入由两个用水冷却的中空压辊所组成的压延设备中，下面辊的直径比上面辊的直径大的多。压延成的玻璃经辊式输送机送入退火炉中进行退火。

压花玻璃和夹丝玻璃多采用辊间压延法和连续压延法成形。

各种压延法示意于图5.2-32。

4.2.5 溢流成形

溢流成形主要指溢流下引法，将均质的适当黏度的玻璃液从熔化部引入溢流槽中，从槽的两个外侧同时溢出，顺着两个外侧壁的斜面向下流，并在交汇处合流为一体，形成平板再向下引拉，达到所需厚度。该方法的特点是在成形过程中两个玻璃外表面除与空气外，不与任何物体接触，因而不存在任何机械潜伤和微裂纹，不须任何后加工，表面质量非常高，可大批量生产1 mm以下厚度的无碱高应变点玻璃，适合于非本征矩阵LCD使用。

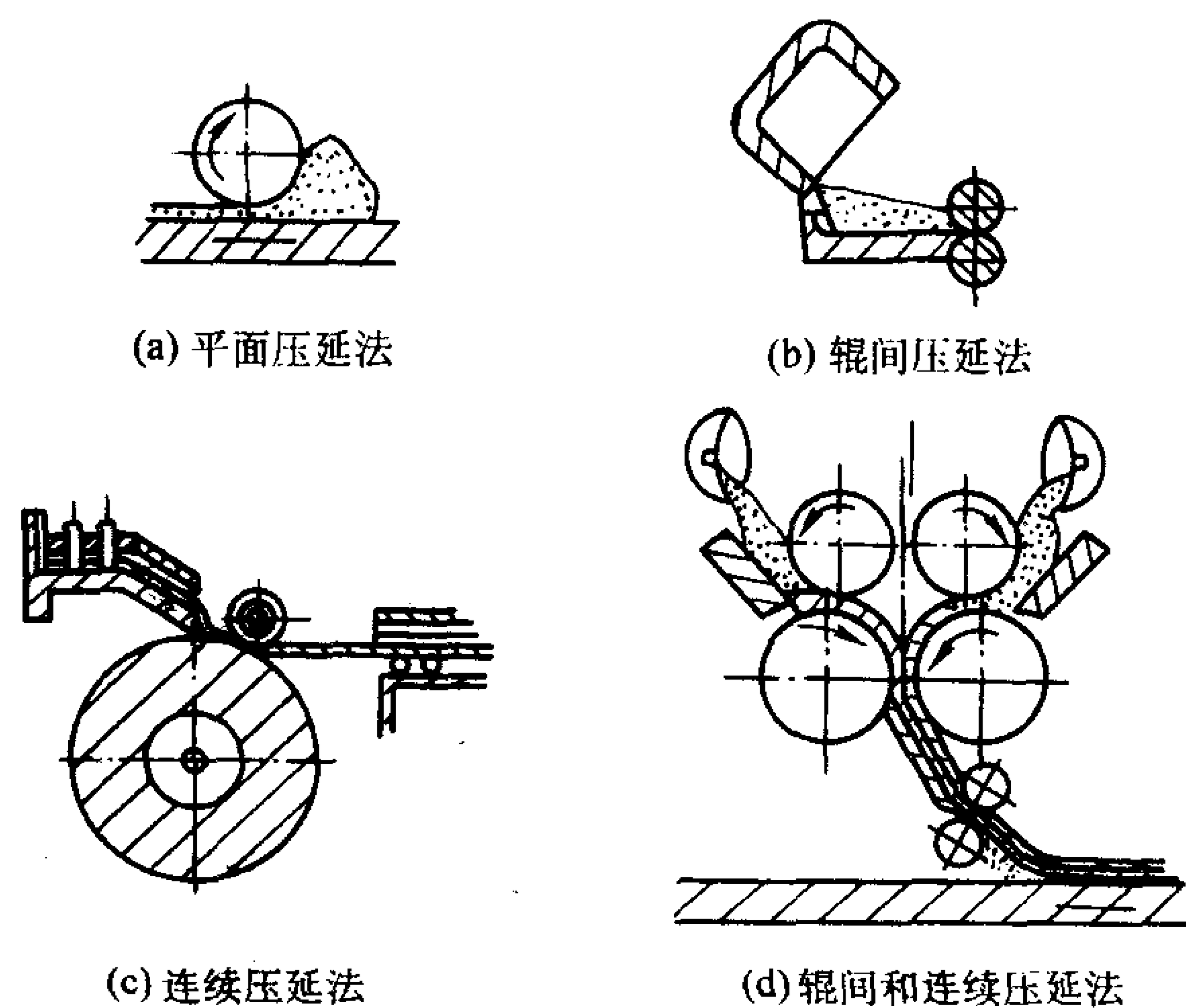


图5.2-32　各种压延法示意图

溢流下引法对玻璃最严格的要求是抗失透性和高黏度。在成形黏度10^3～10^5 Pa·s范围内，玻璃液与耐火材料和铂金长时间接触绝对不能有析晶。该方法拉出的薄板出料量低，玻璃流动缓慢，不能像一般玻璃制造那样快速冷却成形。这种特殊的工艺可能使玻璃液与耐火材料接触时间长达30 d。溢流下引法要求：

① 液相温度 $T_L < 1\,220$℃；

② 液相粘黏度 $\eta_{\text{TL}} > 1.5\times10^4$ Pa·s；

③ 成形温度液与相温度之差 $T_W - T_L > 50$℃。

4.3 器皿玻璃成形

玻璃器皿的品种很多，形状也不同，所以其成形方法也不同。通常有自由成形（窑玻璃）、吹制、压制、压吹、离心浇注等方法。

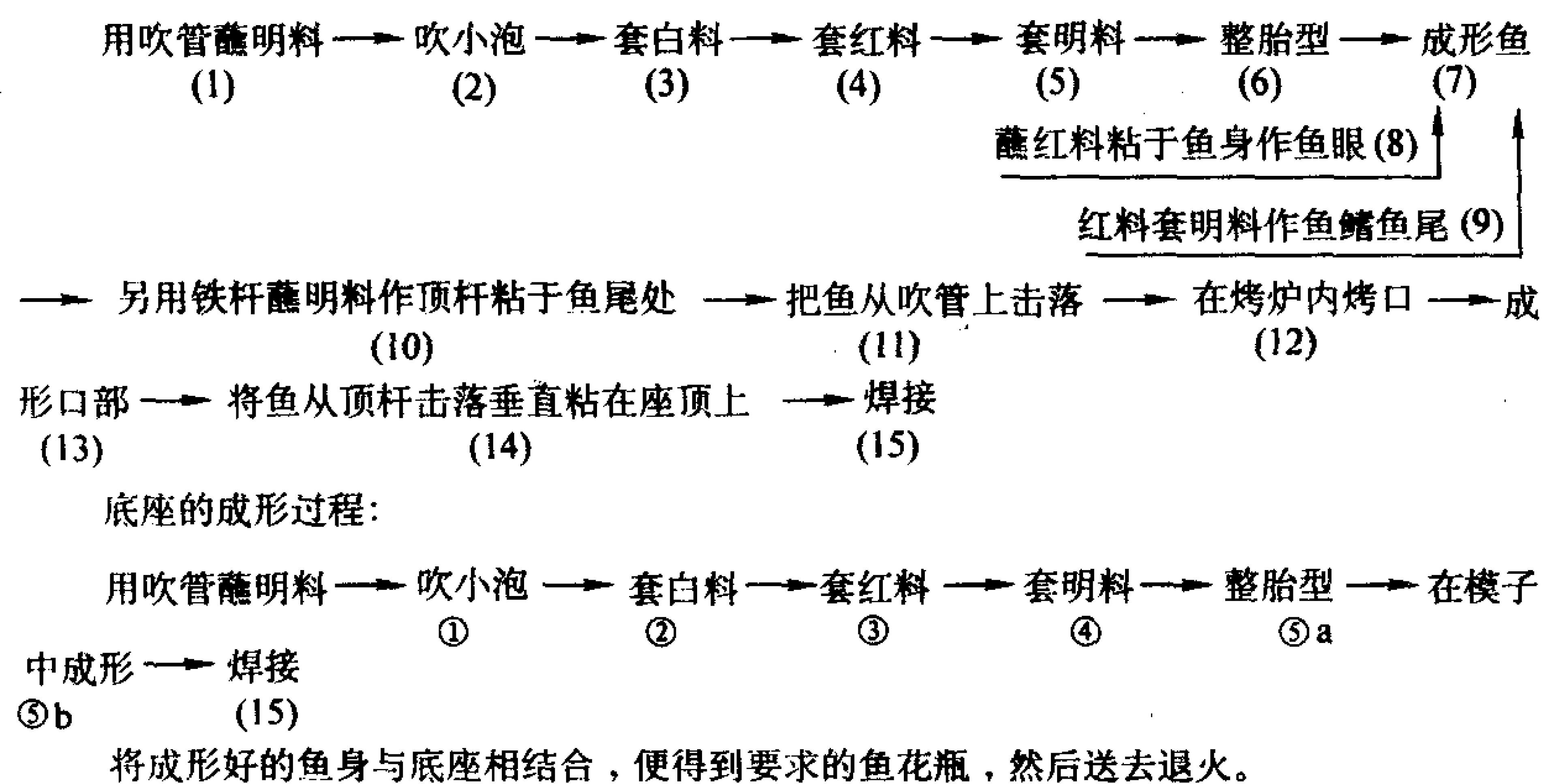
4.3.1 自由成形

自由成形一般属于无模成形，从成形到定形，除个别部分外，玻璃表面都不与模型相接触，因此能够得到非常光滑与光泽的表面，同时又可在炉前加工，进行多次粘接与热修饰，成形出复杂形状的制品。如制造套色鱼花瓶（鱼耳为红白色）其各工序示意于图5.2-33。操作流程如下。

4.3.2 吹制成形

吹制法有人工与机械成形两种。人工成形又分转吹与静吹两种，转吹法主要用来吹制圆表制品和吹制杯等，应用比较广泛；静吹法主要用来吹制不同几何外形及表面具有图案的薄壁制品以及非圆形的厚壁制品。

套料一般采用吹制成形，先挑无色料吹成小泡，再挑上色料，然后再吹制成形。这种方法的缺点是不能保证色层均匀分布。对于磨花深刻的套色制品可采用颜色玻璃吹成一个碗形，再用无色玻璃料泡粘住颜色玻璃碗形外皮，然后按一般方法成形，这样可使色层均匀分布。有时还需采用多层套料，第一层为无色，第二层为乳白色，第三层为色料，第四层为无色料。



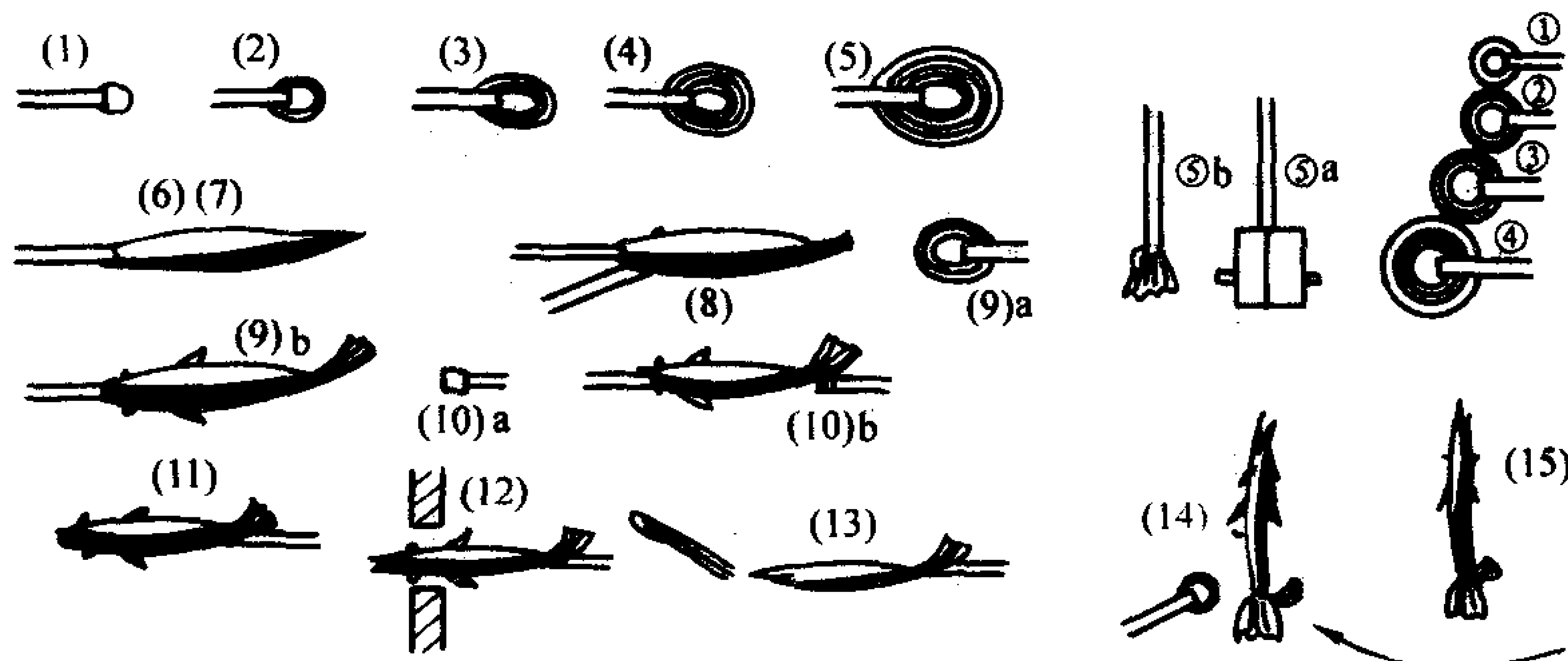


图 5.2-33 自由成形鱼花瓶的工序示意图

套色还可以把各种色料（包括红色、蓝色、绿色等），事先熔化好，拉成玻璃棒，退火后保存好。使用时把此颜色玻璃棒加热粘在杆子头上，送到烤炉，加热到软化状态，然后剪切在另外一个明料的泡上，再加热，吹开成凹形，见图 5.2-34（1），另外吹制一个明料玻璃泡（2），与凹形料泡（1）粘在一起，把（1）的料泡打掉，色皮即粘在料泡（2）上，就可以放在模型内吹制。采用此法不必同时熔化色料，且可以同时吹制多种颜色制品。即使在池窑熔化时，也可以吹制套色制品。

为了减轻工人劳动强度，在吹管上使用了橡皮囊压气，代替嘴吹，也可将吹管与压缩空气线路相连接，用压缩空气代替嘴吹。对水杯等大量生产的制品，普遍采用了机械吹制。

真空吸料吹制机的优点是剪刀印在料帽，表面质量较好，且可在一层车间生产，设备费用低。缺点是需要有吸料设备，占地面积大，燃料消耗多，温度均匀性也差，吸料机的剪刀也易损坏。同时料帽也重，占料滴质量的 40% ~ 60%。此外机速也慢，成品率仅 80%，故近年来使用已逐渐减少。

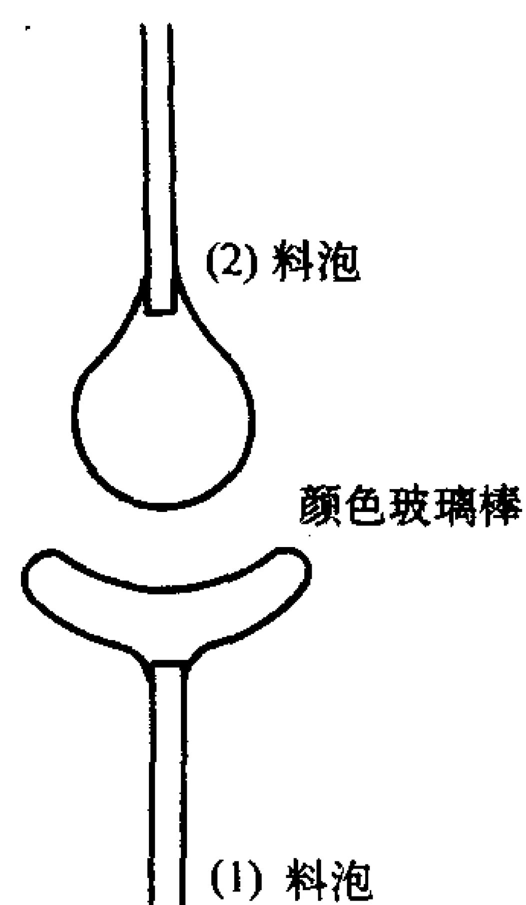


图 5.2-34 套料过程示意图

采用吹制机的工艺流程见图 5.2-35。玻璃经供料机将料滴供给吹制机，吹制成形后由输送带到联合机烧口，烧口后再由输送带送至退火窑。

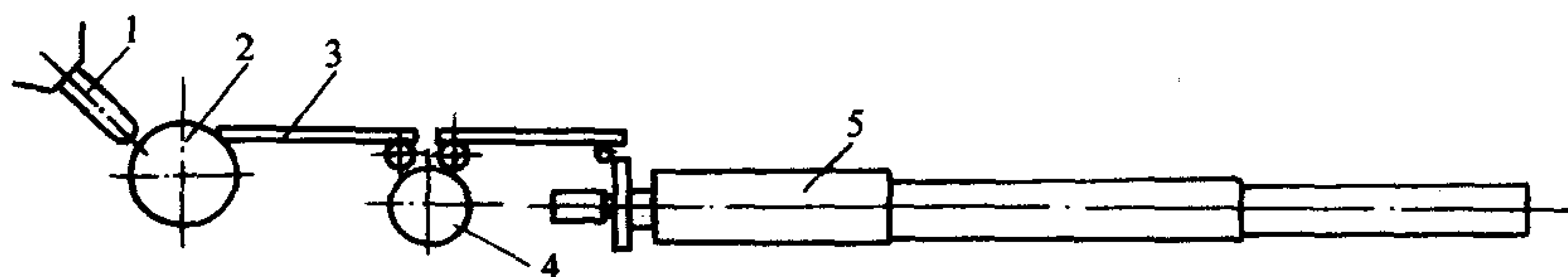


图 5.2-35 玻璃吹制机工艺流程图
1—供料机；2—吹制机；3—吹制输送带；
4—烘口机；5—退火炉

4.3.3 压制成形

压制法可用来整体成形口大底小的简单制品，如杯、盘、煎锅、烧锅、烟灰缸等，也可采用开模方法生产形状复杂的制品，如带柄的啤酒杯、高脚杯等。在模型上深刻图案，压制后玻璃表面形成刻花花纹，可以代替刻花产品。压制法加工工艺简单，一般经火抛光后，进行退火或钢化即成为产品，餐具和炊具多一道印花（或贴花）、烤花工序，所以很适合自动化大量生产。压机一般采用油压系统，与供料机、火焰抛光机一起用程序控制，同步协调，操作稳定，噪声小，动力消耗也小。耐热乳白玻璃与透玻璃餐具、炊具也

用自动压机生产。

除了用人工压制大型特殊的制品外，一般已很少采用。

4.3.4 压－吹法成形

压-吹法在生产玻璃杯和器皿时已得到广泛应用，用压制法成形雏形，比料泡自由成形要快，因而使机速提高。同时料帽很轻，炸口损失仅有15%～20%。此外玻璃厚薄分布均匀，质量比真空吸料机B－24好得多，可与手工生产媲美。

4.3.5 离心浇注法

离心浇注法本来是用来制造电视机显像管、大直径的玻璃管等制品。后来捷克发展到以此生产空心玻璃。其主要设备为旋转的模子，由电机通过变速系统带动，转速为270～1 600 r/min。玻璃料滴进入模子后，由于离心力而紧贴于模子壁上，同时模子内还抽真空，从而形成要求形状的空心制品。通过电动手柄可以控制模子上升或下降，模子外面可用压缩空气冷却。料滴质量可达5 kg。为加速制品冷却，可从模子盖子末端喷入压缩空气，当制品温度冷却到应变点以下，方可出模。采用离心浇注法可以代替人工生产大型的空心玻璃制品，而且也能生产各种具有表面花纹和套色的制品，美术效果好。

4.4 瓶罐玻璃成形

(1) 主要成形方法

瓶罐玻璃成形可分为人工成形、半机械或半机械化和自动化成形。按照成形时所采用的方法不同，又分为吹制法、压制法、吹－吹法、压－吹法、吹－吸法等。

1) 人工成形　工人用铁管（吹管）在熔融的玻璃液中蘸料，先吹成料泡再直接在模型中吹成制品。这种方法的缺点是瓶口尺寸不准确，差别大，劳动生产率低，工人劳动强度大等。因此，这种成形方法仅仅在制造一些特殊形状或大容积的玻璃瓶罐时才采用。

2) 半机械化成形　用压缩空气来代替人工吹制，但挑料或剪料仍用人工操作。

3) 机械化或自动化成形　20世纪初，由于玻璃瓶罐的需要量激增，逐渐出现了各式各样的自动制瓶机。

1905年，第一台完全自动化的欧文斯（Owens）制瓶机问世。它利用抽气减压原理，将玻璃液吸入雏形模内。大约在1915年滴料供料法成功。这种供料方法是用专门的供料机使玻璃液成为一定形状和重量的料滴，有规律地滴入制瓶机的雏形模内。从此，采用供料机供料的各种自动制瓶机相继出现，如自动奶瓶机、自动压－吹机、林取（Lynch）制瓶机、罗兰制瓶机（Roirant）等。这些制瓶机为了连续装料，它们的模子均随着工作台一起转动。

1925年出现了第一台行列式制瓶机。它的工作台固定不动，装在其上的模子只有自身的开、闭动作。因此，机器的操作比较安全，结构比较简单。雏形由雏形模传送到成形模和由倒置翻转成正立的两个动作是同时进行的，这也是行列式制瓶机具有较高机速的原因之一。1930年将行列式制瓶机的顶芯子改换为由压缩空气操作的冲压头，使之能用压－吹法制造大口瓶。20世纪60年代德国海叶（Heye）玻璃厂又加以改进，使之可以制造小口轻量瓶。同时，由单滴料发展成双滴料、三滴料。行列式制瓶机就成为吹-吹法，压—吹法全能的高速制瓶机。海叶玻璃厂在总结行列机小口瓶压－吹法经验的基础上，设计制造了H1－2，H4－9制瓶机，成为制造轻量瓶的良好设备。

(2) 自动制瓶机

自动制瓶机的种类繁多，按供料方式可分为真空吸料式和滴料供料式两大类。用滴料供料机供料的制瓶机又可分为吹-吹式（林取10型行列式制瓶机），压-吹式（IIBM制瓶机）和吹－吸式（罗兰10型制瓶机）。按机器构造可分为间歇回转的双台式（罗兰S-10型制瓶机），间歇回转的单台式制瓶机（林取IP制瓶机），连续回转的单台式制瓶机（罗兰S-10型制瓶机），以及固定工作台的行列式制瓶机等。下面将简要地介绍几种制瓶机。

1) 欧文斯制瓶机　欧文斯制瓶机是制造较早的真空吸料式全自动制瓶机。它主要用吸－吹法生产小口瓶，也可以生产大口瓶。机器用电动机驱动，它的中心有转轴不停地转动，转轴上伸出带有雏形模、口模、顶芯子、切刀和成形模的机臂。机器的动作由凸轮操作。

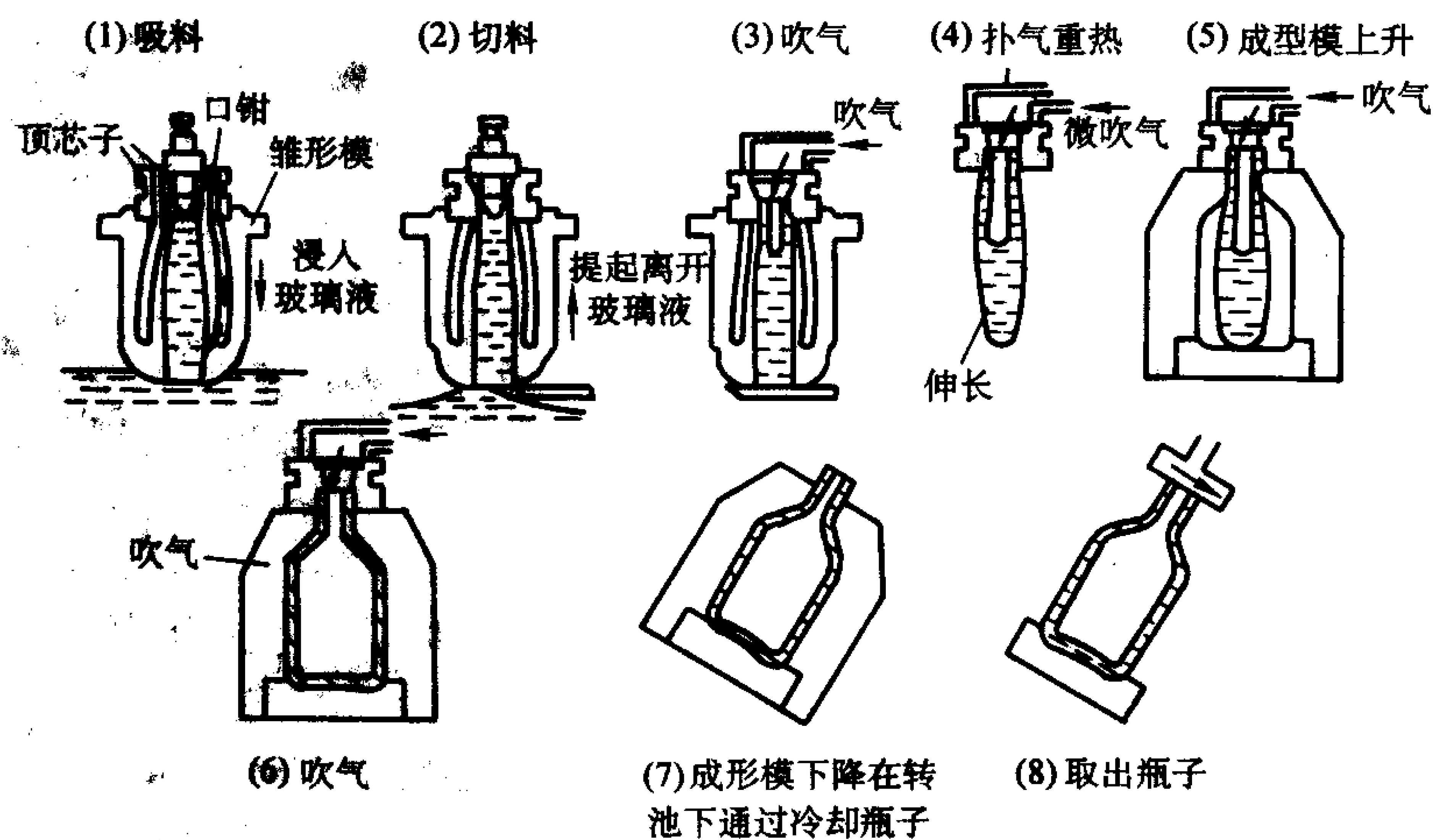


图5.2-36 欧文斯制瓶机成形过程示意图

欧文斯制瓶机是从转池内吸料的。池窑中已澄清的玻璃液由熔化池流入调温室进行冷却，再经流槽流向转池的边缘部分。转池以每分钟1－3转的速度旋转，使玻璃液的成分和温度均匀一致。转池与机器反向旋转，每次的吸料点都不相同，以保证吸取温度均一的新鲜玻璃液。

机器的制瓶过程大致如下，当一个机臂下降，雏形模微浸入玻璃液表面以下，借真空抽吸作用把玻璃液吸入雏形模及其口模中，至充满后即形成瓶口。然后，机臂又上升回到原来位置。雏形模即离开玻璃液面，切刀将玻璃液切断并将玻璃液封闭在雏形模内，同时顶芯子上升，吹入压缩空气扩大气穴。雏形模打开，料泡悬挂在口模上，由吹气头扑气，经重热和借玻璃液料自身的重力使料泡下堕伸长，再经扑气成为雏形。当机臂转至吸料点对面的位置时，装在机臂下端的成形模上升，包住雏形，用压缩空气吹成瓶子。随着机臂

的向前转动，口模打开脱出瓶子，口模随即闭合并与闭合的雏形模再次下降浸入转池的玻璃液面下重新吸料。此时成形模和模内吹成的瓶子低于转炉，在转炉下面转过。成形模打开，由敲击臂敲出瓶子，落在传送带上，送往退火炉退火，欧文斯制瓶机及其吸料及制吸瓶过程如图 5.2-36、图 5.2-37 所示。

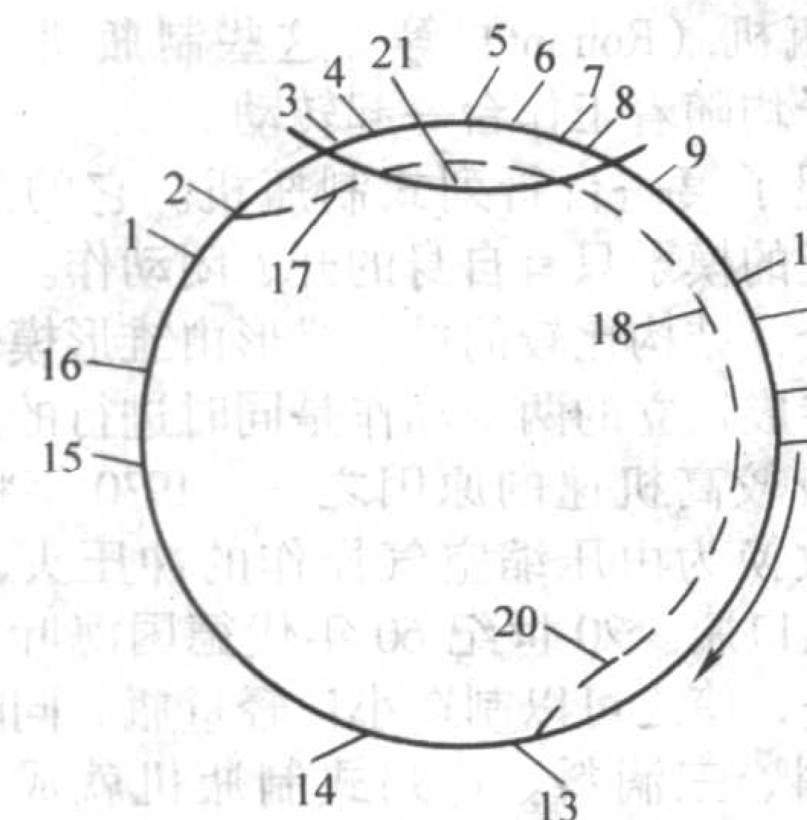


图 5.2-37 欧文斯制瓶机生产流程示意图

1—口钳闭合；2—雏形模闭合；3—雏形模浸入玻璃液内；4—真空吸气；5—雏形提起离开玻璃液面；6—切断玻璃料；7—真空吸气停止；8—顶芯子升；9—压缩空气冷却；10—刀架下降；11—雏形模打开；12—微吹气及重热；13—成形模闭合；14—吹气；15—停止吹气；16—口钳打开；17—成形模转至池炉下面；18—成形模打开敲脱瓶子；19—瓶子落在传送带上；20—雏形模上升；21—转炉旋转 1～3 r/min；

欧文斯制瓶机开始时是 6 个机臂（A 及 AE 型），后来发展到 10 个机臂（AN 及 AR 型）和 15 个机臂（AQ 及 AV 型），可以用单腔模，双腔模或三腔模生产。它的优点是吸料过程简单，玻璃液重稳定，吸料温度高，瓶子的玻璃分布均匀，可以采用低碱的短性玻璃。它的缺点是机器体积大，需要转池供料，占地大，燃料消耗高，转池中最佳的玻璃液温度的调节，只在一定范围内是可能的；雏形模使用寿命短等。

一台 AE 型欧文斯机每昼夜大约需要 15～22 t 玻璃液。

2）IIBM 压－吹制瓶机　用于制造大口及中口瓶罐。用这种制瓶机制造瓶罐分两个步骤进行：首先将玻璃料压制成瓶口及雏形，然后将雏形移入成形模用压缩空气吹成制品。

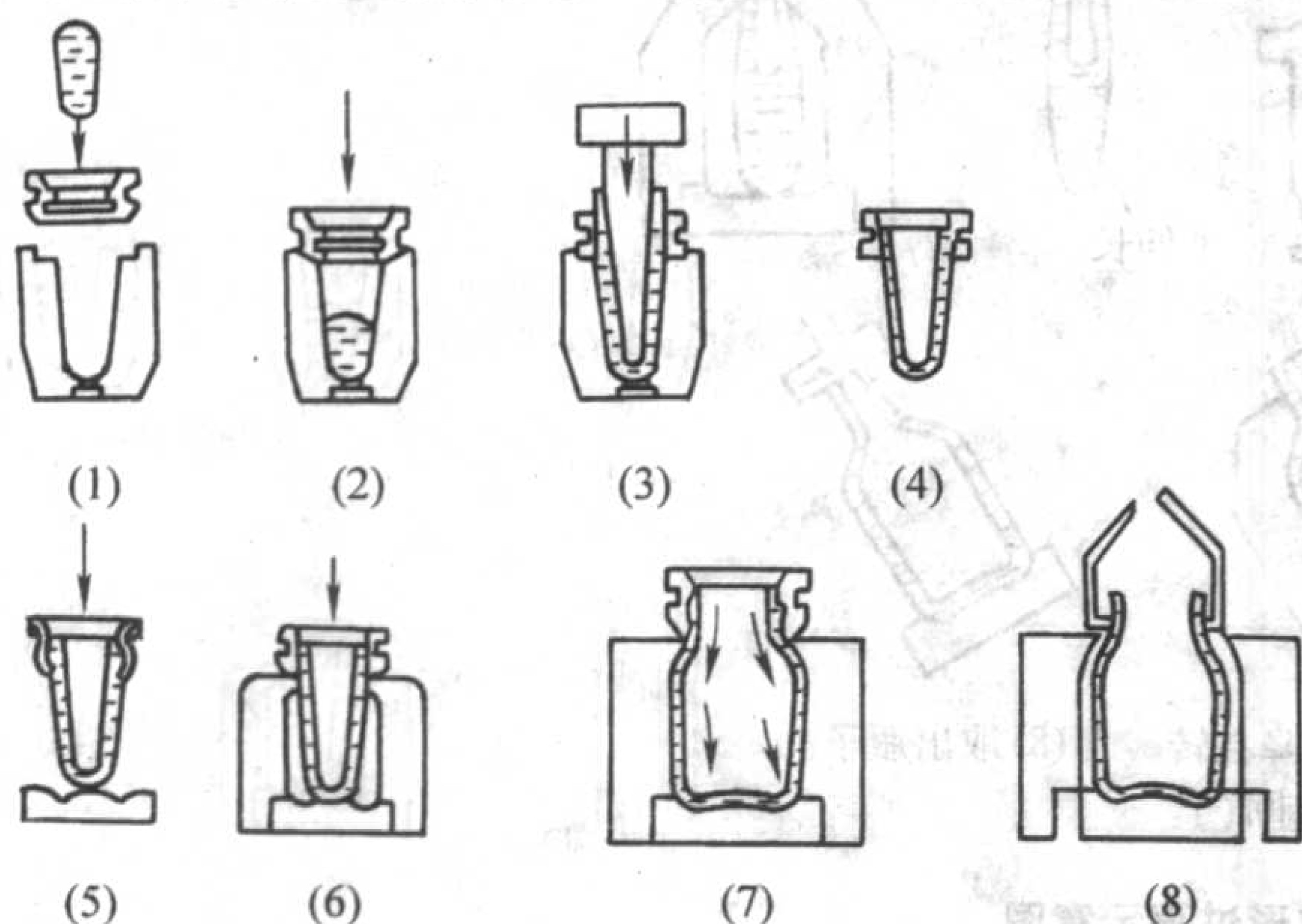


图 5.2-38 IIBM 压-吹成形机成形过程示意图

IIBM 制瓶机有一个转盘，其中心有一个固定的主轴，转盘绕立轴旋转。工作台上装有 12 个安装雏形模的轧头，12 个安装成形模的轧头和 12 个安装口模的钳子。雏形模、成形模和口模都安装在垂直的支架上。机器由电动机驱动，通过齿轮系统带动主轴，借槽轮机构使机器作间歇运动，当料滴从供料机落入雏形模后，装在立轴和立柱上的气缸将冲模压下，把玻璃料压成瓶口和雏形料泡。随着雏形模向下移动，雏形料泡脱出雏形模悬挂在口模上，这时，成形模底板推进到料泡下面，成形模微闭使料泡重热和伸长，然后成形模关紧，经过三次吹气吹成制品，成形模打开，由钳瓶夹将瓶子钳出放在传送带上送入退火炉退火。此时雏形模又上升到接料位置，成形工作又重复开始。IIBW 压-吹成形机及生产流程见图 5.2-38、图 5.2-39 所示。

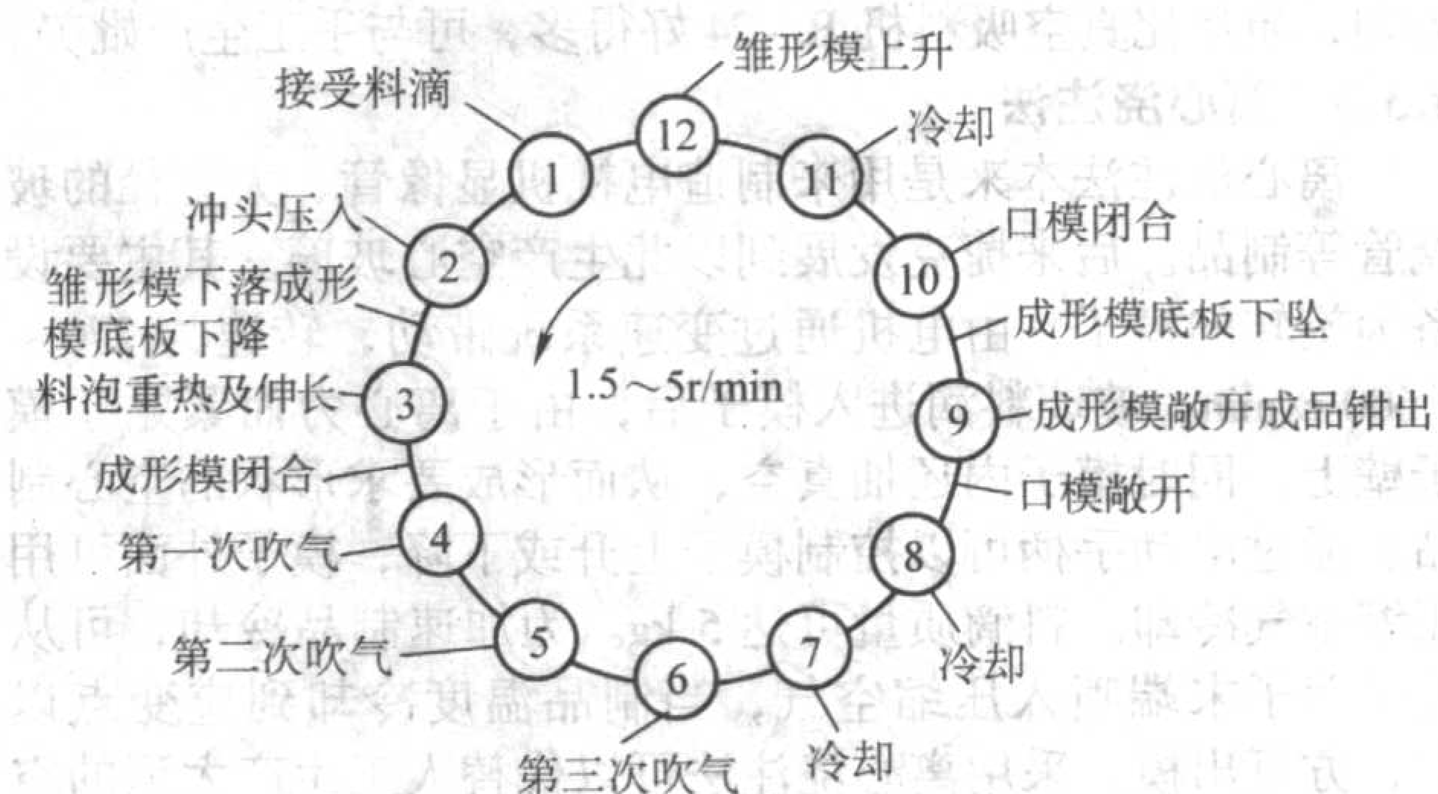


图 5.2-39 IIBM 压－吹成形生产流程示意图

IIBM 型压－吹制瓶机的料滴自由落入雏形模内，不会变形或局部冷却，机器占地面积小，制品的玻璃分布比较均匀。缺点是成形时间不能调节，换模或检修时，整个机器必须停产以及机器易磨损等。

从放置机器的厂房地面到池窑玻璃液面的最小距离是 2.4 m，最好采用 3.6 m 以便于操作。

采用双腔模制造 0.2 L 和 0.5 L 的瓶罐时能提高生产能力 60%～70%。

3）行列式制瓶机　行列式制瓶机是当前最广泛采用的制瓶机。它是由各个独立的分部排列起来组成的，每一分部具有一个雏形模和一个成形模，并且是一个完整的制瓶机，因此行列式制瓶机又称为分段式制瓶机。

行列式制瓶机最早为 4 分部，以后逐渐发展成为 2 分部、3 分部、5 分部、6 分部、8 分部、10 分部等。

图 5.2-40 是 8 分部行列机的全视图。

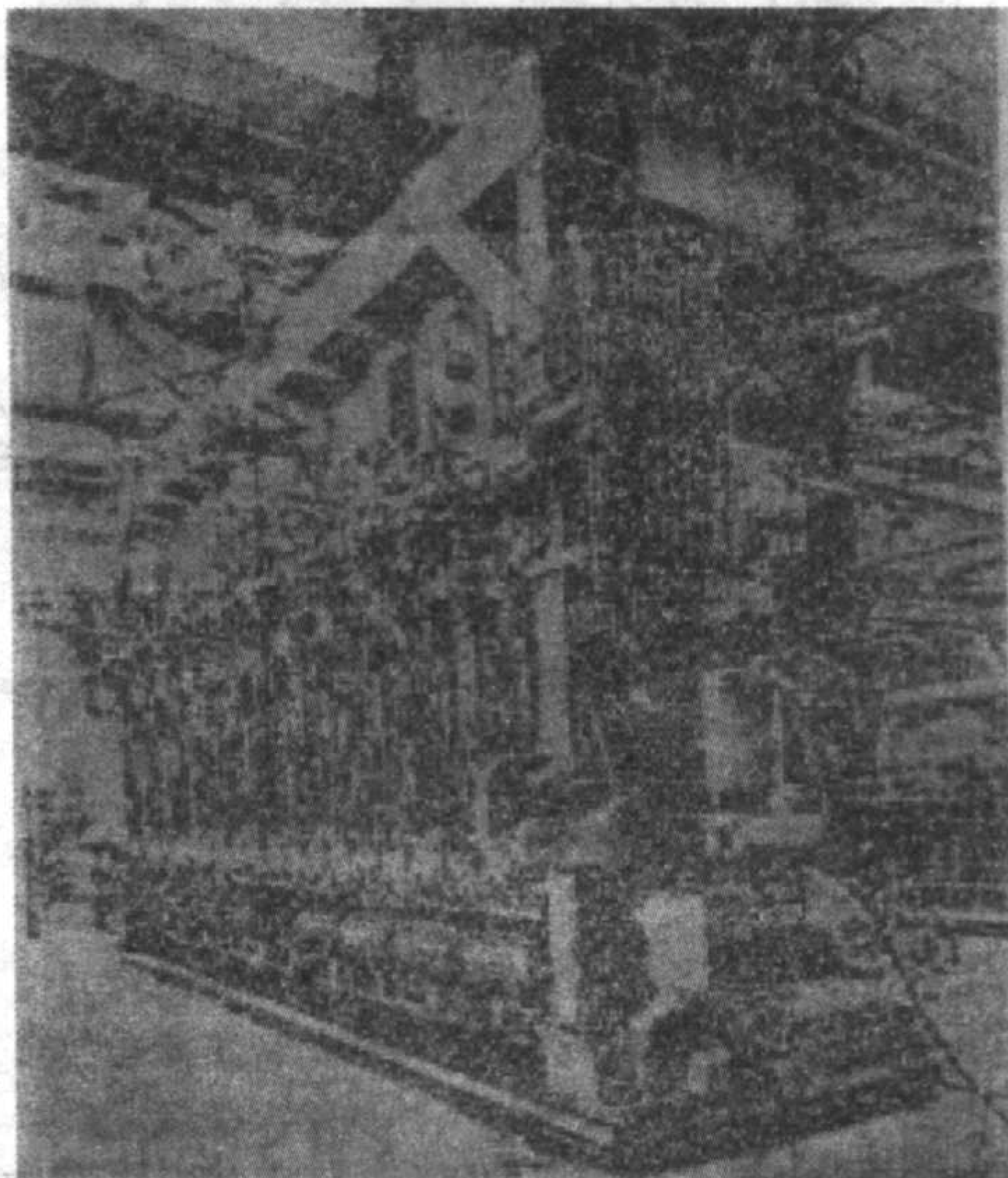


图 5.2-40 行列式制瓶机

行列式制瓶机没有转盘，从供料机上落下的料滴是通过接料构经导料槽而进入雏形模内。在行列式制瓶机的顶上有一套导料设备，它是由几个料构和气缸组成（料构数量根据制瓶机的分部数而定）。当制瓶机开动时，每个料构依先后次序由气缸推到供料机料碗的滴料孔下面接受料滴，料滴沿

导料槽滑入每个分部的雏形模内，导料设备也可以是间歇旋转的料杓，按一定位置接料使料滴沿导料槽进入模内。当某一分部更换模具或需要检修时，可以停止这一分部料杓的动作或封闭导料槽的进料口，使料滴落在制瓶机的外面，不致影响工作。

行列式制瓶机用压缩空气驱动，它的雏形料泡移入成形模的方法是翻转式的，如图5.2-41。每个分部的动作由安装在下面的转鼓调节器控制。转鼓有19条开槽，每条开槽中各装有能移动的阀钮两个。根据制造各种瓶罐的不同要求，将阀钮调节到槽内适当的位置上。当转鼓转动时，阀钮依次开启和关闭阀门箱内的各有关阀门，使压缩空气在各个部件上发生作用，整套机器便可协调地进行工作，并使制瓶机与供料机起同步作用。

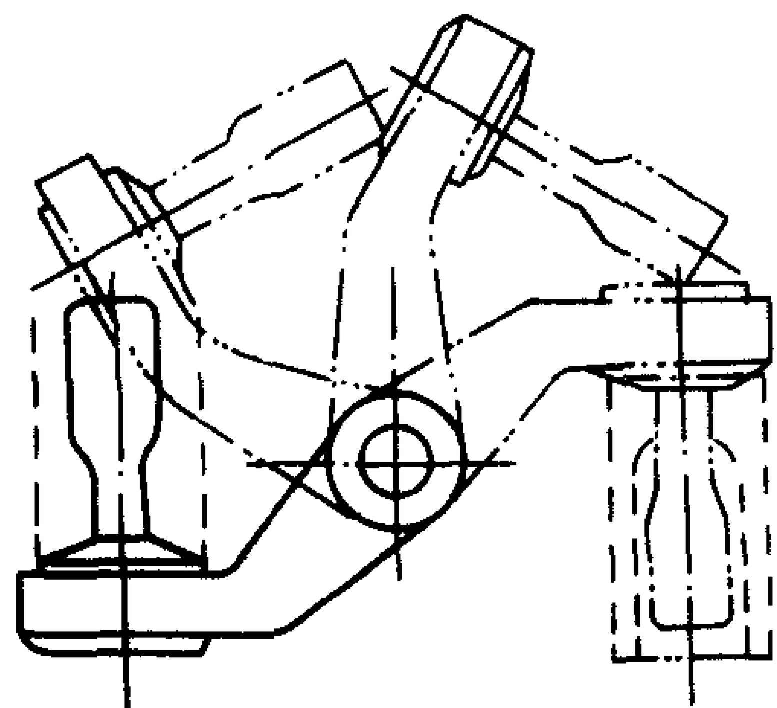


图5.2-41 将料泡从雏形模移入成形模示意图

行列式制瓶机开始用来生产小口瓶，但在它发明了十年以后，在机器上附加一套顶压设备，使它既能用吹－吹法生产小口瓶，又能用压－吹法生产大口瓶。它的成形过程简述如下。

制造小口瓶用吹－吹法，雏形模是倒立的。在雏形模尚未关闭以前，固定口模的夹钳将口模放置在雏形模下面的位置上，芯子已经顶上。当料滴进入雏形模后，即开始扑气使玻璃液压向雏形模下部形成瓶口和瓶颈。然后芯子下落开始倒吹气形成雏形料泡。雏形模打开，口模连同雏形料泡翻转送到成形模位置上，经过重热和伸长，吹气成形制成瓶子。最后成形模打开将瓶子钳出，放在固定板上使它冷却，再放在输瓶带上送入退火炉退火。

行列式制瓶机制造小口瓶的过程如图5.2-42所示。

制造大口瓶的压－吹法不像其他压－吹法从上面压下来，而是从下面顶压上去的，如图5.2-43所示。压－吹时雏形模也是倒立的。料滴进入雏形模后，雏形模的进料口就被一闷头所堵塞，然后用冲头向上顶压，形成瓶口和雏形料泡。雏形模微张开，用压缩空气将料泡吹胀。雏形模完全打开，翻转机构将料泡送入成形模，以下成形过程与吹制小口瓶相同。

用压－吹法制造小口瓶的生产过程与制造大口瓶相似，但顶压机构不同，冲头工作速度较快。

行列式制瓶机可以用单腔模、双腔模和三腔模生产。

行列式制瓶机的主要优点是：生产范围大，可以用吹－吹法，也可以用压－吹法，当一分部检修或改换模具时，其他分部仍能继续生产，勿需全部停车，在料滴重量相同的条件下，可以同时生产几种大小高低不同的瓶罐；机器无转动设备，操作平稳安全，机件不易损坏。它的缺点是：料滴通过长短不一的导料槽进入雏形模，会造成料形变化，使料滴长短不一，特别是料滴与金属的导料槽接触后，温度不均匀；料滴在雏形模内倒吹气成形时，更形成温度不匀，使雏形厚薄不匀，从而使最后吹成的制品玻璃分布不匀，并有明显的“扑气箍”；雏形与重热和成形的时间相互制约不能单独调节，机速愈快，雏形重热时间愈短，这也是制品玻璃分布不匀的原因之一。

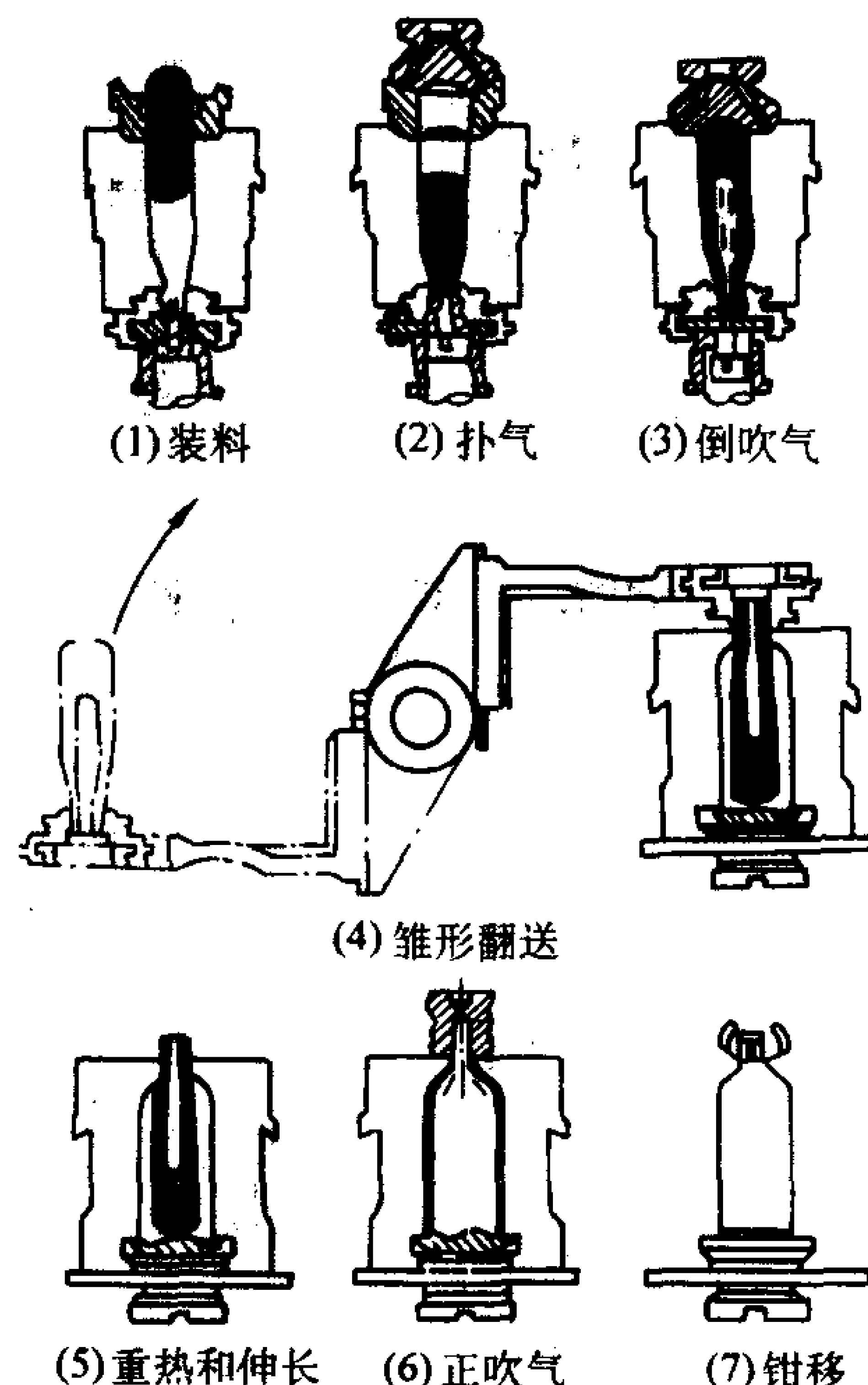


图5.2-42 行列式制瓶机吹制小口瓶的吹制过程

近十几年来，行列机的结构尺寸和双腔模的中心距离有所增大，又采用了电子时间控制器和模具夹钳与冷却风嘴一体式的模具开关机构以及液压缓冲装置与新式分料器等，性能更为优越。

4) 海叶H1－2型制瓶机（海叶－莫尔制瓶机） 原联邦德国海叶玻璃厂经过对成形轻量瓶的研究，认为理想的制瓶机应当具备下列各项工艺要求：①料滴能直接落入雏形模内；②用由上而下的冲头压制成形小口瓶或大口瓶的雏形；③雏形在雏形模与成型模之间要有充分的重热时间，并可在重热时间内对雏形施加适当的调节，确保雏形以最完美的形状进入成形模；④在成形模中提供充分有效的冷却条件；⑤料泡由口模悬吊传送、瓶口在整个成形过程中一直停留在口模中。海叶厂根据上述要求，设计制造了H6-12制瓶机，又根据H6-12机的成形工艺和机构原理设计出H1-2型制瓶机。

H1-2型制瓶机有两个转架，每个转架上各有四个程序直流电动机，通过齿圈分别传动两个转架上的口模机构。每个口模机构在各个工位的工艺时间可以进行调节和控制。两个转架共用一个雏形模和冲压机构，每个转架各有一个成形模。在成形模中吹制成形的同时也使用真空抽吸，真空并作为内部冷却之用。

H1-2型制瓶机的制瓶过程如下。为方便起见用一个转架说明。

料滴直接落入两个转架共用的雏形模内，雏形模向前转动约30°至冲压机构下面，冲头下压制成瓶口和雏形。冲头升起，雏形模打开，口模臂将口模连同雏形从雏形模中移出至第一中间站开始重热，同时雏形模复位准备接受下一个料滴，供另一转架成形之用。口模连同雏形继续向前转动至第二中间站，继续进行重热；如有必要可在第一和第二中间站上进行扑气、顶、推、拉等操作，以调整雏形料泡的形状。口模同雏形料泡转至成形模处，成形模接受雏形后关闭，进行最后吹制。成形模打开，吹成的瓶子移出成形模仍挂在口模上，继续转至下一位置用冷空气吹风冷却。继续转至最后的定形位置，口模打开，瓶子放在已上升的扇形转台上，然后扇形转台下降将瓶子送到输瓶机上，入退火炉退火，另一转架的作业与此完全相同。

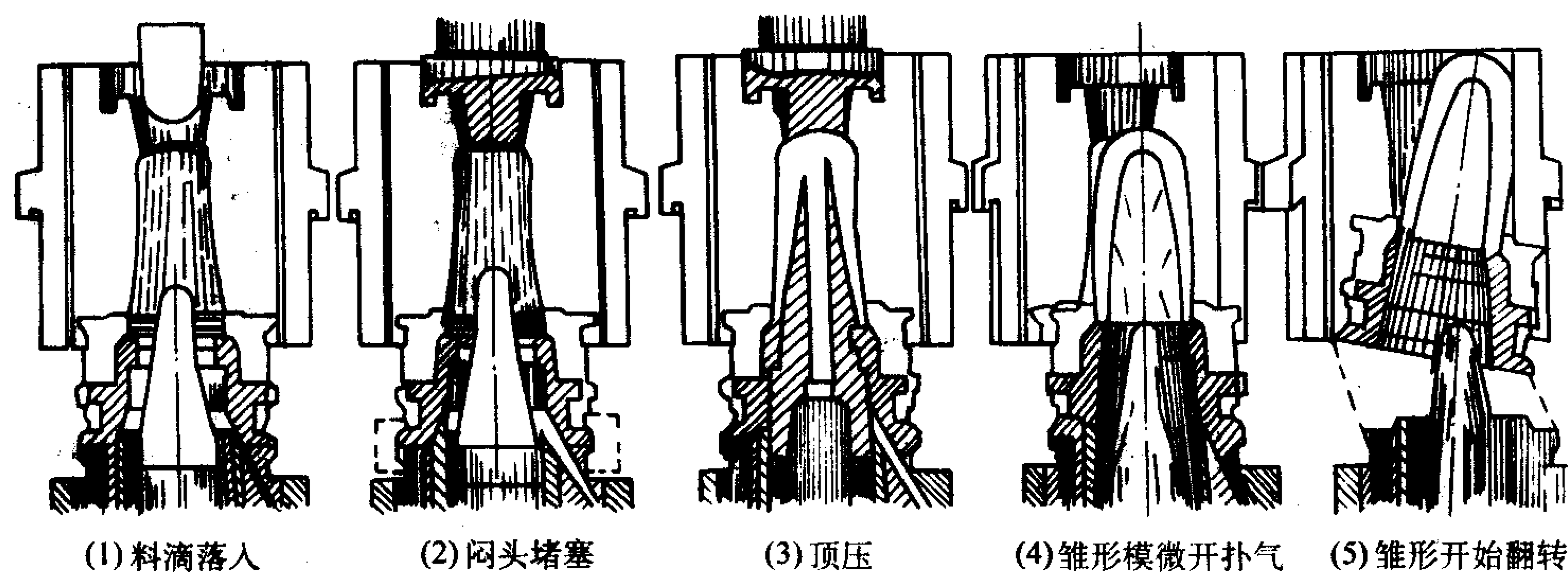


图 5.2-43　行列式制瓶机顶压过程示意图

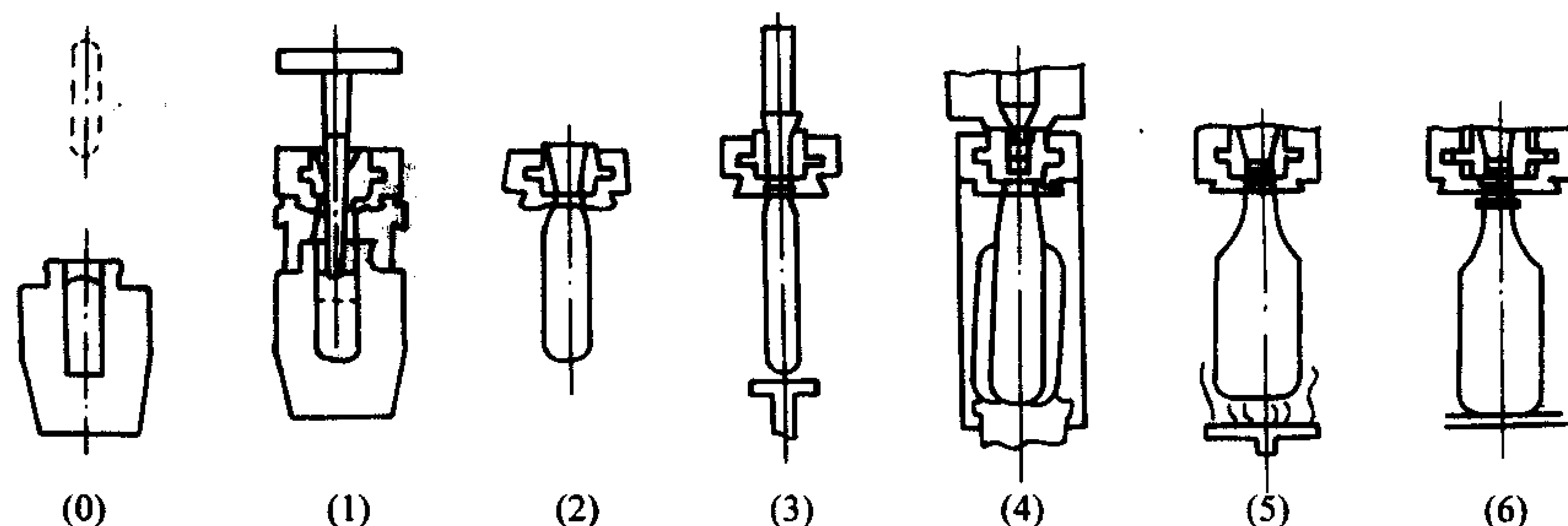


图 5.2-44　H1-2 型制瓶机成形过程示意图

(0) 料滴供入雏形模；(1) 压制雏形；(2) 停止动作（随意选择）；
(3) 控制重热和调节雏形；(4) 最终吹制成形；
(5) 底部冷却及其他处理；(6) 一定形及制品安放

H1－2 型制瓶机的成形过程和生产流程示于图 5.2-44 和图 5.2-45。

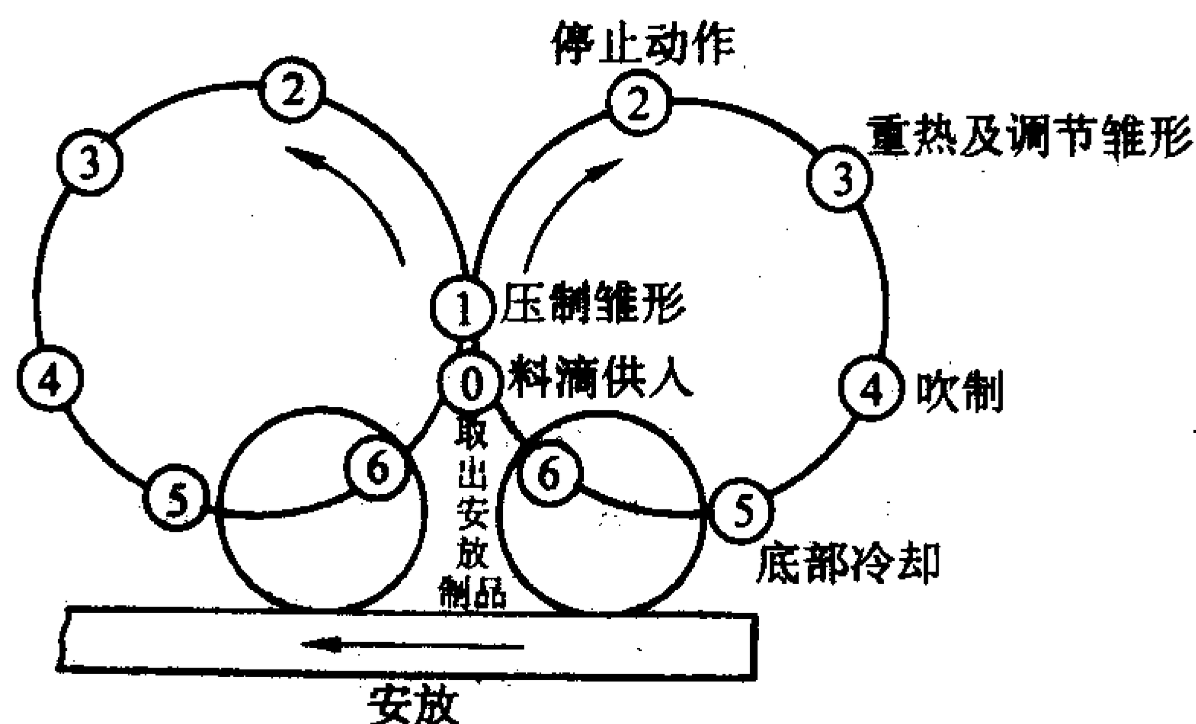


图 5.2-45　H1-2 型制瓶机生产流程图

H1－2 型制瓶机灵活性大，可以生产小口瓶、重量瓶、轻量瓶和超轻量瓶。机器操作平稳安全，更换模具快，便于改换制品品种。雏形、重热、成形的时间能够独立调节，更能够适应玻璃的温度与黏度变化的特性。

4.5　显像管成形

显像管壳由管屏、管锥、管颈组成，三者分别成形。管屏由压制成形，管锥由压制或离心成形，管颈由后述的拉管法成形，然后三者焊接组装在一起。

压制法有机械化压制法与人工压制法，二者的成形部件是相同的，即仍是模型、冲头和模型环。但主要是采用滴料供料机供料和自动压机成形。其成形过程示意图如图 5.2-46。

压制法的特点是制品的形状比较精确，能压出外面带花纹的制品，工艺简便，生产能力较高。但是压制法的应用范围受到一定的限制。

首先是压制品内腔的形状应该能容许冲头从中取出，也就是内腔不能向下扩大，同时内腔的侧壁上下不能有凸凹的地方。但是螺旋状的内腔可以成形，因为可以利用旋转的办法将冲头取出来。

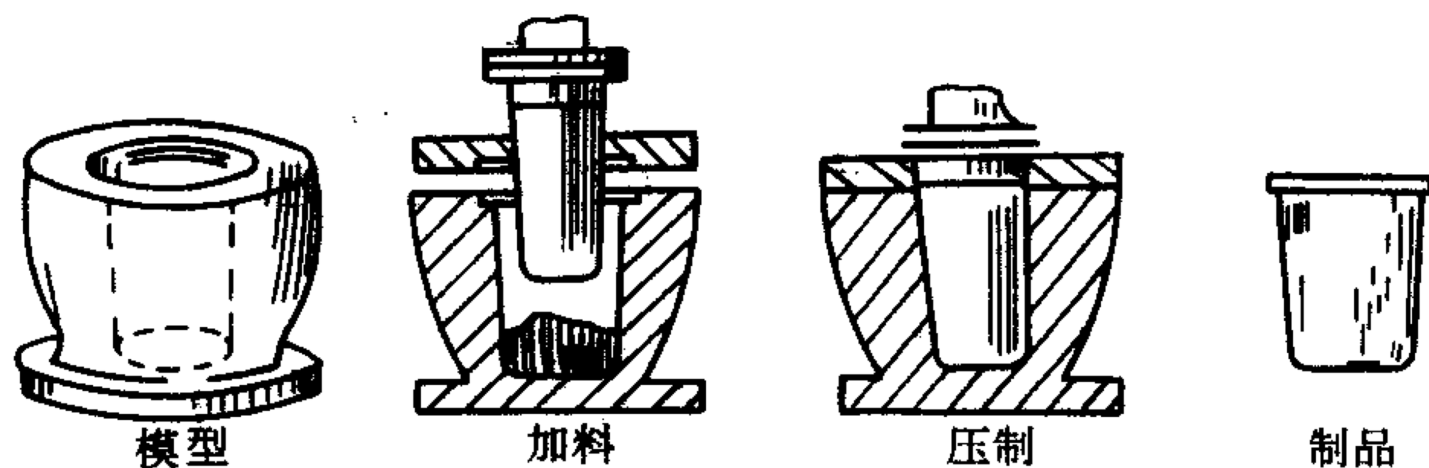


图 5.2-46　压制成形示意图

压制法使用的第二个限制是由于薄层的玻璃液与模型和冲头接触时，因冷却而黏度增大，会很快失去流变性。因此，用压制法不能生产薄壁和内腔在垂直方向上较长的制品。

另外，压制的制品表面不光滑，常有斑点和模缝。这些缺陷有时虽可以利用火抛光法使之减少。但由于玻璃表面张力的作用，也会使制品的棱角变圆，从而使压制的刻花器皿花纹质量变坏。

离心法是向离心成形机上装配的底模中注入玻璃料滴，加压成形后使底模高速旋转，使玻璃沿底模周壁流动扩展成形。

4.6　球、管、泡成形

1）玻璃球通常通过料滴供料器成形，供料器冲头固定不动，将流出的玻璃液剪断，然后成形滚筒向同一方向旋转，旋转方向能将玻璃球坯向上托起的一个滚筒的直径比另一个滚筒的稍大些，这样由于旋转速度之差便给玻璃球坯以旋转力，使球坯一面成形为制品。制品沿螺旋进行方向被传

送到排除口。

2）玻璃管成形方法

① 吹嘴式——下拉管法、上拉管法。因尺寸精度差，此法采用的不多。

② 卷筒式——丹纳制管法。

丹纳制管法是最常用的成形方法。在供料道，通过耐火材料制的闸门控制温度已调好的玻璃液的流量，玻璃液从流槽流出落到耐火材料制的卷筒上，卷筒以耐热金属空心轴固定住，向空心轴端部送进 60～120 mmH$_2$O 的低压空气。空心轴和卷筒由卷筒传动机构支承着，电动机带动卷筒以 5～7 r/min速度平稳地旋转。卷筒上的玻璃液最初像绳似地被卷上，然后渐渐形成厚度一样的层面向卷筒前端流动。通过空心轴内吹气的卷筒后，便成为玻璃管。玻璃管的外径和壁厚因玻璃的黏度、流量、吹入空气的压力及拉管速度而异。

3）各种灯泡、真空管壳等薄壁中空的玻璃制品采用有衬碳模的成形机成形，有转吹法和带式吹制法等。

① 转吹法　是吹－吹法的一种，但是在吹制时料泡不停地旋转。所用模型是用水冷却的衬碳模。

转吹法可以用滴料供料机或真空吸料头供料。料滴落在垂直向上的旋转吹制头上，借口钳的闭合将料滴夹住，或用套筒将嵌入口钳中的玻璃液压成环状，使料滴卡住。由顶芯子的上下动作，使料滴造成气穴，并扑气形成小泡。然后旋转头在不停地旋转下由垂直向上的位置逐渐游动，变为垂直向下。此时，料泡重热，由于玻璃本身的重力使小泡伸长经吹气成为料泡（雏形），再在用水冷却的衬碳模中吹成制品。之后，口钳张开，制品下落送去退火。

当成形玻璃水杯时，在料泡移入成形模之前尚须用环形顶底器。使料泡成为平底，然后再入模吹制，再经火焰爆烘口成为水杯。最后送往退火。真空吸料转吹法成形水杯的示意图如图 5.2-47。

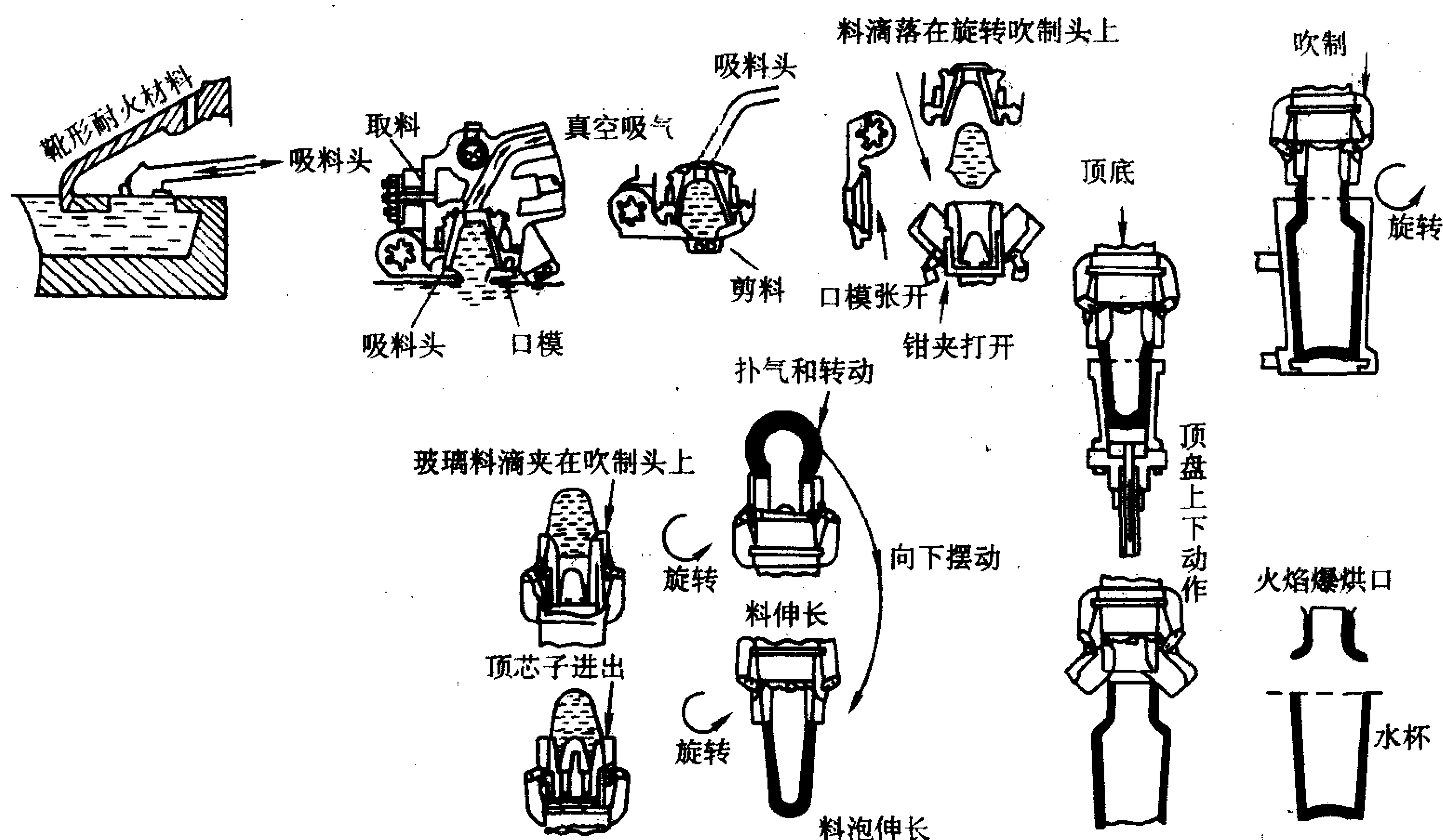


图 5.2-47　真空吸料转吹法成形水杯示意图

用转吹法吹制水杯时，也有先将料滴制成料饼。因玻璃的流变性能料饼中心下凹形成气穴，然后吹成料泡，再吹成制品。

② 带式吹制法　带式吹制法是以液流供料的方式，使玻璃液从料瓶中不断地向下流泻，经过用水冷却的辊筒压成带状，依靠玻璃本身的重力和扑气，在有孔的链带上形成料泡，再由旋转的成形模抱住料泡，吹成制品。带式吹制法主要用于生产电灯泡和水杯。它们生产能力很大，吹制电灯泡时，每分钟能生产 600～900 个；吹制水杯时，每分钟为 160～190 个。

5　退火

5.1　退火点

玻璃黏度大致为 10^{12} Pa.s 的温度称退火点，即应力能在几分钟内消除的温度。

5.2　应变点

玻璃黏度大致为 $10^{14.5}$ Pa·s 的温度称应变点，即应力能在几小时内消除的温度。

5.3　残余应力

玻璃中的应力，一般可分为三类：①热应力；②结构应力；③机械应力。

5.3.1　玻璃中的热应力

玻璃中由于存在温度差而产生的应力，称为热应力，按其存在的特点，分为暂时应力和永久应力。

1）暂时应力　在温度低于应变点时处于弹性变形温度范围（脆性状态）的玻璃，经受不均匀的温度变化时所产生的热应力，随温度梯度的存在而存在，随温度梯度的消失而消失，这种应力称为暂时应力。

设一块一定厚度、没有应力的玻璃板，自常温加热至玻璃应变点以下某一温度，经保温均热后可以认为玻璃中没有温度梯度（图 5.2-48a）。现将该玻璃板双面均匀自然冷却，则玻璃表面层的温度急剧下降。而玻璃内层，因其导热性能低，冷却缓慢，温度下降较慢。因此，在玻璃中产生了温度梯度，沿厚度方向温度场分布呈抛物线形如图5.2-48 (c)。

在冷却过程中处于较低温度的外层有较大的收缩，但由于受到内层的阻碍，不能自由缩小到它的正常值而处于拉伸状态，产生了张应力。而内层则相反，由于受到外层的压缩而处于压缩状态，产生了压应力。这时玻璃板厚度方向的应力变化，是从最外层的张应力（数值最大）连续地变化到最内层的压应力（数值最大）。在某一层，压应力同张应力大小相等，方向相反，相互抵消，该层应力为零，称为中性层。

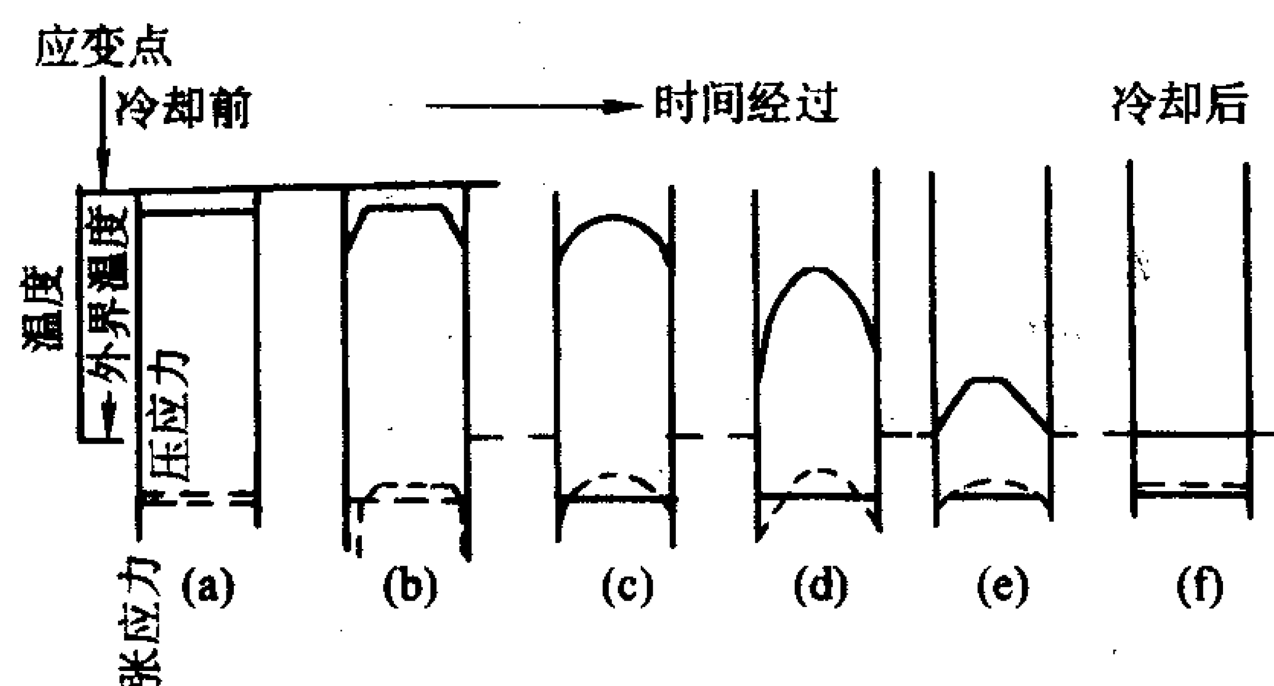


图 5.2-48　玻璃暂时应力产生及消除示意图

玻璃继续冷却，当表层温度接近外界温度时，其温度基本停止下降，体积也几乎不再收缩。但内层的温度仍然很高，将继续降温并伴随体积收缩。这样，外层就受到内层的压缩，产生压应力。相反，内层则受到外层的拉伸，产生张应力。这时内外层产生的应力方向，刚好同冷却初期玻璃中所产生的应力相反而大小相等，互相可以逐步抵消（图 5.2-48e）。当玻璃内外层温度一致时，玻璃中即不再存在应力，如（图 5.2-48f）。

如果一块没有应力的玻璃板，双面均匀加热至应变点以下某一温度，由于玻璃的导热性低，也将产生暂时应力。应力的产生与消失的过程与上述冷却过程相同，只是方向相反。

暂时应力虽然随玻璃温度梯度的消失而消失，但对其数值也必须加以控制。如果暂时应力超过了玻璃的抗张强度极限，玻璃就会破裂。可以利用这个原理以急冷的方法切割管状物和空心玻璃制品。

2）永久应力　当玻璃温度梯度消失时（表面及内部温度皆等于常温）残留的热应力，称为永久应力，又称内应力。

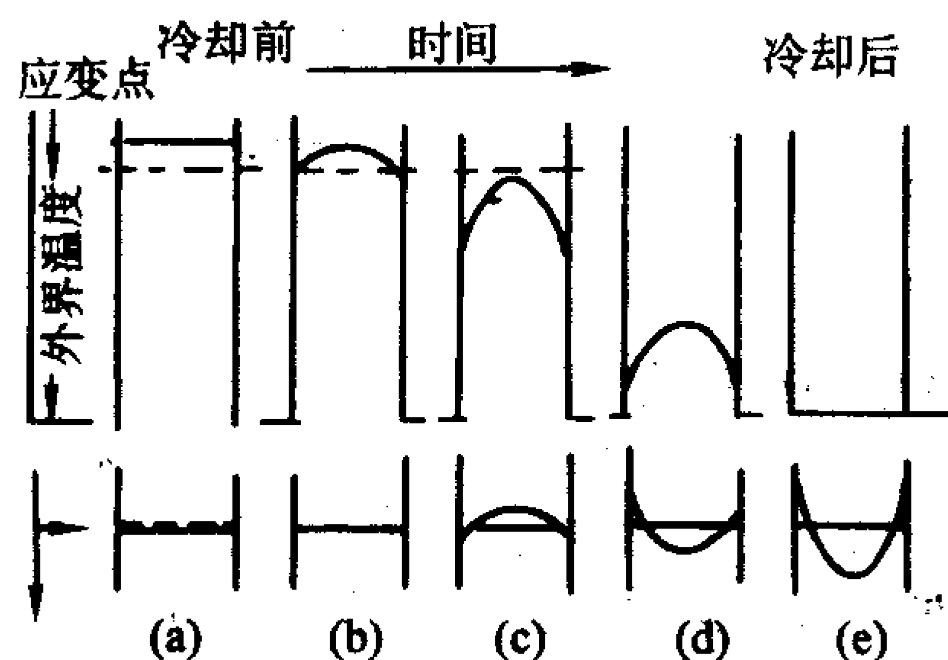


图 5.2-49　玻璃永久应力产生示意图

将一块没有应力的玻璃板，加热到高于应变点以上某一温度，待均热后两面均匀自然冷却。经一定时间以后玻璃中温度分布呈抛物线如图 5.2-49b，玻璃外层受张应力，内层受压应力。由于玻璃在应变点以上时具有黏弹性，它不能长时间承受各方向不均衡力的作用，玻璃内结构基团在力的作用下可以产生位移和变形，使温度梯度所产生的内应力得以消失，这个过程称为应力松弛。这时玻璃内外层存在着温度梯度但不存在应力。当玻璃冷却到应变点以下，玻璃已成为弹性体，由温度梯度所产生的应力就不能消失。当玻璃冷却到室温，均衡后玻璃的表面层产生压应力，而内层产生张应力。所以，在玻璃的温度趋于同外界温度一致的过程中，玻璃中保留下来的热应力，不能刚好抵消温度梯度消失所引起的反向应力。当玻璃的温度同外界温度一致后，玻璃中仍然存在着应力，这种应力即是永久应力，如图5.2-49e所示。

永久应力的产生也可以由玻璃硬化时所形成的结构梯度来说明。

玻璃从转变温度到退火温度区，在每一温度下，均有其相应的平衡结构。在冷却过程中，随着温度的降低，玻璃结构将发生连续、逐渐变化。当玻璃中存在温度梯度时，各温度所对应的结构也是不相同的，亦即出现了结构梯度。当玻璃急冷到应变点以下时，这种结构梯度也被保留了下来。

玻璃的结构与转变温度 T_g 有关。转变温度同玻璃的冷却速度有关。玻璃的温度变化速率相差 10 倍时，其转变温度相差达 25～30℃。当玻璃从高于转变温度 T_g 急冷时，玻璃内外层的温度变化速率相差好几个数量级，其转变温度相差达 50～100℃。外层降温速率高，转变温度也高，在脆性状态下就把高温时较疏松、密度较小的结构保留下来。内层则相反，在脆性状态下，其结构较致密。内外层的密度不同，这种结构因素引起各部分的膨胀系数不同。当内外层温度都到达常温时，由于其体积变化不同，就产生了永久应力。

5.3.2　玻璃中的结构应力与机械应力

1）玻璃的结构应力　玻璃因化学组成不均匀导致结构上不均匀而产生的应力，称为结构应力，它属于永久应力。不同的化学组成，其热膨胀系数亦有差异，在温度到达常温后，由于不同膨胀系数的相邻部分收缩不同，使玻璃产生了应力。这种由于玻璃固有结构所造成的应力，显然是不能消除的。如玻璃中存在有结石、条纹和节瘤，就会在这些缺陷的内部及其周围的玻璃体中引起应力。其界面上，应力值最大。

2）玻璃的机械应力　机械应力是指外力在玻璃中引起的应力。外力除去时，机械应力也随即消失。某些玻璃制品在生产过程中，若对其施加过大的机械力，就会使制品破裂。如模型歪扭，开模时所造成的制品撕裂，切割时用力过猛使制品破裂等。

5.3.3　玻璃中应力的表示与测定方法

玻璃中的应力，除了用 Pa（N/m^2）表示外，经常用偏振光通过玻璃时所产生的双折射来表示，这种方法便于观察和测量应力。

（1）玻璃的应力与双折射

无应力的优质玻璃，是均质体。具有各向同性的性质。光通过这样的玻璃，其各方向上速度相同，折射率亦相同，不产生双折射现象。当玻璃中存在应力时，受力部位玻璃的密度发生变化，玻璃就成为光学上的各向异性体，而具有一轴晶的光学特性。受均匀压应力的玻璃，在偏光显微镜下观察有负向单轴晶的特点；受均匀张应力的玻璃，则有正向单轴晶的特点。受单向应力 F 的玻璃单元体（如图 5.2-50），当光线沿 Z 轴通过时，Y 方向的折射率 n_Y 与 X、Z 方向的折射率 n_X、n_Z 不同，因而沿 X 及 Z 方向通过的光线即产生双折射，其大小与玻璃中应力 F 成正比

$$\Delta n = n_Y - n_X = (C_1 - C_2)\ F = BF \qquad (5.2\text{-}25)$$

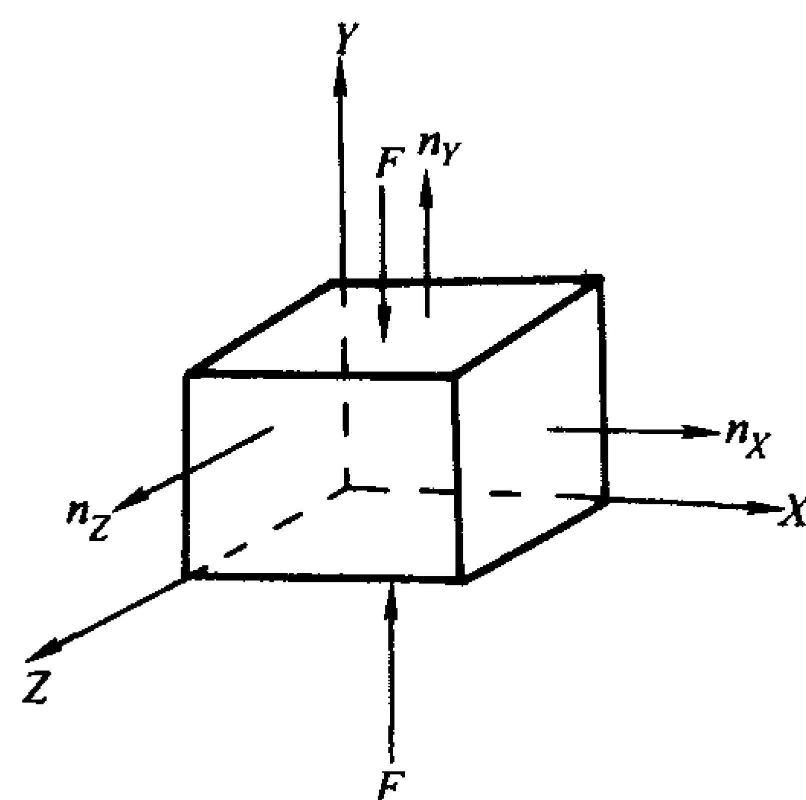


图 5.2-50　受单向应力的玻璃单元体

式中，Δn 为通过玻璃两个垂直方向振动光线的折射率差；B 为应力光学常数，当 Δn 以 nm/cm 表示时，B 的单位为布（布儒斯特，Brewster），1 布 = 10^{-12} Pa^{-1}；F 为应力，Pa；C_1、C_2 为光弹性系数。

如果玻璃中某点有三个相互垂直的正应力 F_X、F_Y、F_Z，光线沿与 F_X、F_Y 方向垂直的 Z 轴通过，产生的双折射以下式表示

$$\Delta n = B\ (F_X - F_Y) \tag{5.2-26}$$

当 $F_Y = 0$ 时，$\Delta n = BF_X$

应力 F_Z 同光线处于平行方向，对双折射的光程差没有影响。

当 $F_X = F_Y$，则 $\Delta n = 0$

这说明均匀分布的应力对与其垂直的光线不产生双折射。

一些玻璃的应力光学常数列于表 5.2-18。玻璃中应力同双折射成正比，也就是同光程差成正比，所以可用测量光程差的办法间接测量应力的大小。

表 5.2-18 玻璃的应力光学常数

玻璃种类	B/布	玻璃种类	B/布
石英玻璃	3.46	一般冕牌玻璃	2.61
96%二氧化硅玻璃	3.67	轻钡冕	2.88
低膨胀硼酸盐玻璃	3.87	重钡冕	2.18
铝硅酸盐玻璃	2.63	轻燧	3.26
低电耗的硼酸盐玻璃	4.78	钡燧	3.16
平板玻璃	2.65	中燧	3.18
钠钙玻璃	2.44～2.65	重燧	2.71
硼硅酸盐冕牌玻璃	2.99	特重燧	1.21

一般玻璃的应力光学常数约为 2.85 布。

设玻璃单位厚度上光程差为 δ（nm/cm），则

$$\delta = \frac{V\ (t_Y - t_X)}{d} \tag{5.2-27}$$

$$t_Y = \frac{d}{V_Y} \qquad t_X = \frac{d}{v_X}$$，代入上式

$$\delta = \frac{V}{V_Y} - \frac{V}{V_X} = n_Y - n_X = \Delta n \tag{5.2-28}$$

式中，δ 为玻璃单位厚度上的光程差，nm/cm；V 为光在空气中的速度；V_Y、V_X 为光在玻璃中沿 X 及 Y 方向的速度；t_Y、t_X 为光沿 X、Y 方向通过玻璃的时间；d 为玻璃厚度，cm。

$$\Delta n = BF$$

$$\delta = \Delta n = BF$$

$$F = \frac{\delta}{B} \tag{5.2-29}$$

玻璃中光程差 δ 可用偏光仪测定。按公式（5.2-29），求出的应力值，其单位为 Pa；也可以用玻璃单位厚度上光程差 δ 来直接表示，其单位为 nm/cm。

（2）各种玻璃的允许应力

各种玻璃制品用途不同，其允许存在的永久应力值也不同，列于表 5.2-19 中。其数值大约为玻璃抗张极限强度的 1%～5%，表 5.2-19 中系以光程差表示的允许应力值。

表 5.2-19 各种玻璃的允许应力（以光程差表示）

玻璃种类	应力/（nm/cm）	玻璃种类	应力/（nm/cm）
光学玻璃精密退火	2～5	镜玻璃	30～40
光学玻璃粗退火	10～30	空心玻璃	60
望远镜反光镜	20	玻璃管	120
平板玻璃	20～95	瓶罐玻璃	50～400

（3）玻璃内应力的测定方法

玻璃内应力的测定，一般用偏光仪进行。

1）偏光仪观察法　偏光仪是由起偏镜和检偏镜构成，如图 5.2-51。光源 1 的白光以布儒斯特角（57°）通过毛玻璃 5 入射到起偏镜 2，由其产生的平面偏振光经灵敏色片 3 到达检偏镜 4。检偏镜的偏振面与起偏镜的偏振面正交。灵敏色片的双折射光程差为 565 nm，视场为紫色。如果玻璃中存在有应力，当玻璃被引入偏振场中时，视场颜色即发生变化，出现干涉色。根据玻璃中干涉色的分布和性质，可以粗略估计出应力大小和部位。观察转动的玻璃局部有强烈颜色变换时，可推断它存在较大和不均匀应力。颜色变换最多的地方，应力最大。

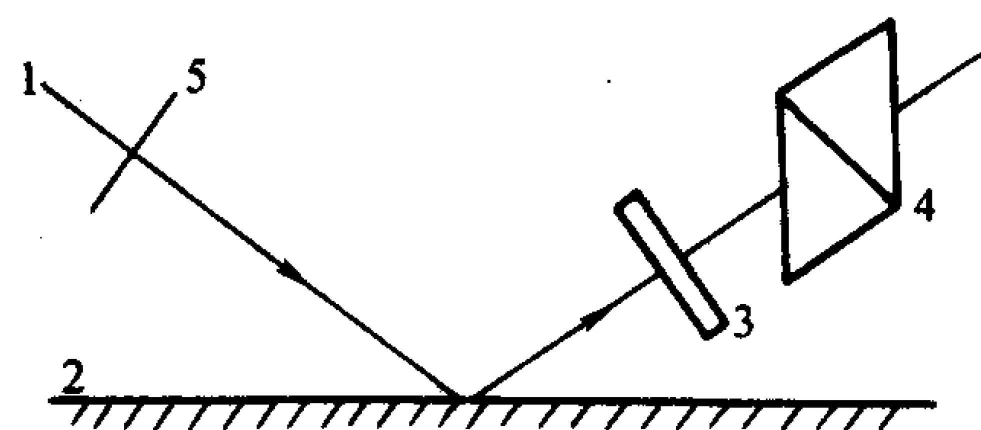


图 5.2-51 偏光仪结构示意图
1—光源；2—反射起偏能；3—灵敏色片；
4—检偏镜；5—毛玻璃

灵敏色片光程差与玻璃应力产生的光程差相加或相减，可使玻璃中存在的很小应力明显观察出来。

2）干涉色法　干涉色法可以进行定量测定。将被测玻璃试样放入偏光仪的正交偏光下使玻璃与水平面成 45°角，这时确定视场中所呈现的颜色，然后向左右两方向转动玻璃，根据两个方向上的最大的颜色变化，按表 5.2-20 查出其对应的光程差。50～530 表征压应力，其余表征张应力。

表 5.2-20 正交偏光下视场颜色同光程差的关系

颜色	总光程差
铁灰	50
灰白	200
黄	300
橙	422
红	530
紫	565
蓝	640
绿	740
黄绿	840
橙	945
红	1 030
紫	1 100
蓝绿	1 200
绿	1 300
黄	1 425
橙	1 500

如仪器中装有灵敏色片，必须考虑到灵敏色片固有的程差。一般引起视场呈紫色的灵敏色片，其程差为 565 nm。转动玻璃时视场颜色变化为玻璃与灵敏色片的总光程差。

当玻璃的应力为张应力时，视场程差为玻璃固有程差同灵敏色片程差之和，玻璃的程差为视场程差减去 565 nm。当玻璃的应力为压应力时，视场程差为灵敏色片程差同玻璃固有程差之差，玻璃的程差为 565nm 减去视场程差。

加有灵敏色片时视场颜色与程差的关系如表 5.2-21。

表 5.2-21 加有灵敏色片时视场颜色与程差的关系

当为张应力时的颜色	程差/nm	当为压应力时的颜色	程差/nm
黄	325	红	35
黄绿	275	橙	108
绿	175	淡黄	200
蓝绿	145	黄	265
蓝	75	灰白	330

3) 补偿器测定法　在正交偏光下用补偿器来补偿玻璃内应力所引入的相位差。仪器的检偏器由尼科尔棱镜、旋转度盘及补偿器组成。在测定时，旋转检偏器，使视场呈黑色。放置玻璃后，如有双折射，视场中可看到两黑色条纹隔开的明亮区。旋转检偏器，重新使玻璃中心变黑，记下此时检偏器的位置，根据检偏角度差 φ，按下式计算玻璃程差

$$\delta = 3\frac{\varphi}{d} \qquad (5.2\text{-}30)$$

式中，δ 为玻璃的光程差，nm/cm；φ 为检偏镜旋转角度差，(°)；d 为玻璃中光通过处的厚度，cm；

此法可以测出 5nm 的光程差。

5.3.4 玻璃中应力的消除

玻璃在应变点以上属于黏弹性体，即既具有弹性也具有黏性，应力的消除是黏滞流动所导致。根据 Maxwell 的理论，在黏弹性体中应力消除的速度，用下列方程表示

$$\frac{dF}{dt} = -MF \qquad (5.2\text{-}31)$$

式中，F 为应力；M 为比例常数，与黏度有关。

阿丹姆斯及威廉逊（Adams and Williamson）通过实验得出玻璃在退火温度下保温时，应力消除的速度符合下式

$$\frac{d\sigma}{dt} = -A\sigma^2 \qquad (5.2\text{-}32)$$

积分得

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_0} + At \qquad (5.2\text{-}33)$$

式中，σ_0 为开始保温时玻璃的内应力，Pa；σ 为经过时间 t 后玻璃的内应力，Pa；A 为退火常数，与玻璃的组成及应力消除的温度有关。

在较高的温度及低温保温的后期，阿丹姆斯和威廉逊方程比较接近实际，是简单而实用的。

如以双折射 δ_n（nm/cm）表示应力，即 $\delta_n = B\sigma$，$\delta_{n0} = B\sigma_0$，则阿丹姆斯和威廉逊方程变为

$$\frac{1}{\delta_n} = \frac{1}{\delta_{n0}} + A't \qquad (5.2\text{-}34)$$

式中，$A' = \frac{A}{B}$ 为退火常数，随玻璃的组成及温度而变化；B 为应力光学常数。

退火常数 A'，随保温均热 T 的升高而以指数率递增

$$A' = 10^{M_1T - M_2} \qquad (5.2\text{-}35)$$

或：

$$\lg A' = M_1T - M_2 \qquad (5.2\text{-}36)$$

式中，M_1，M_2 为应力退火常数，取决于玻璃组成。

硅酸盐玻璃的 M_1 值几乎一致，约为 0.033 ± 0.005。M_2 值则相差较大。由上式可以看出，保温温度 T 愈高，则 A' 值愈大。

5.4 退火

5.4.1 玻璃的退火温度

（1）玻璃的退火温度及退火温度范围

为了消除玻璃中的永久应力，必须将玻璃加热到低于玻璃转变温度 T_g 附近的某一温度进行保温均热，以消除玻璃各部分的温度梯度，使应力松弛。这个选定的保温均热温度，称为退火温度。玻璃在退火温度下，由于黏度较大，应力虽然能够松弛，但不会发生可测得出的变形。玻璃的最高退火温度是指在此温度下经过三分钟能消除应力 95%，一般相当于退火点（$\eta = 10^{12}$ Pa·s）的温度，也叫退火上限温度；最低退火温度是指在此温度下经三分钟只能消除应力 5%，也叫退火下限温度。最高退火温度至最低退火温度之间称为退火温度范围。

大部分器皿玻璃最高退火温度为 550 ± 20℃；平板玻璃为 550 ~ 570℃；瓶罐玻璃为 550 ~ 600℃；铅玻璃为 460 ~ 490℃；硼硅酸盐玻璃为 560 ~ 610℃。

实际上，一般采用的退火温度都比最高退火温度低 20 ~ 30℃，低于最高退火温度 50 ~ 150℃是最低退火温度。

（2）退火温度与玻璃组成的关系

玻璃的退火温度与其化学组成有关，凡能降低玻璃黏度的组成，也能降低退火温度。碱金属氧化物能显著地降低玻璃的退火温度，其中 Na_2O 的作用大于 K_2O 的作用。SiO_2，CaO 和 Al_2O_3 能提高退火温度；BaO 和 PbO 降低退火温度，PbO 的作用大于 BaO 的作用；ZnO 和 MgO 的作用很小，含 B_2O_3 15% ~ 20%左右的玻璃，其退火温度将随 B_2O_3 含量的增加而显著地提高，超过 15% ~ 20% 的则随 B_2O_3 含量的增加而逐渐降低。

（3）退火温度的计算

可按下述方法计算出玻璃的最高退火温度。

1）根据奥霍琴（M.B，ОХОТИН）经验公式计算出黏度 $\eta = 10^{12}$ Pa·s 时的温度，即玻璃的最高退火温度。

$$T_\eta = AX + BY + CZ + D \qquad (5.2\text{-}37)$$

式中，A、B、C、D 为常数。

2）根据已知玻璃组成的最高退火温度和组成氧化物变换的影响，计算玻璃的最高退火温度。

几种玻璃组成的最高退火温度示于表 5.2-22。某一种组成氧化物变换 1%时，对退火温度升高或降低的数值见表 5.2-23，“+”表示温度升高，“-”表示温度降低（原来玻璃的组成为 SiO_2 75%，CaO 9%，Na_2O 16%，最高退火温度为 565℃）。

例如求组成为 SiO_2 72.5%、Al_2O_3 1.5%、CaO 8.4%、MgO 3.6%、Na_2O 13.8%、Fe_2O_3 0.2%的玻璃最高退火温度。

先在表中选择与所求玻璃组成氧化物相同并含量比较接近的玻璃 SiO_2 74.76%、Al_2O_3 0.93%、CaO 7.52%、MgO 1.64%、Na_2O 14.84%、Fe_2O_3 0.08%，作为基准玻璃，其最高退火温度为 524℃。

按表 5.2-23 计算基准玻璃与所求玻璃组成氧化物变换后，对退火温度的影响为：

Al_2O_3 = （+3） × （1.5 - 0.93） = 1.71 （℃）

CaO = （+6.6） × （8.4 - 7.52） = 5.81 （℃）

MgO = （+3.5） × （3.6 - 1.64） = 6.9 （℃）

Na_2O = （-4） × （13.8 - 14.8） = 4.16 （℃）

所求玻璃的最高退火温度为：524 + 1.71 + 5.81 + 6.9 + 4.16 = 542.6℃。

按阿丹姆斯和威廉逊应力松弛方程计算：

根据方程式（5.2-34）和式（5.2-36），

$$\frac{1}{\delta_n}-\frac{1}{\delta_{n0}}=A't$$

$$\lg A'=M_1T-M_2$$

先计算出 A'。例如要求在时间 t 内，应力由 δ_{n0} 减少到 δ_n，由公式计算出 A' 的值，M_1 及 M_2 取经验值即可求出退火温度 T。

硅酸盐玻璃的 M_1 值可取 0.029，M_2 取 17.35。派勒克斯玻璃 $M_1=0.034$，$M_2=21.686$。一些光学玻璃退火常数见表 5.2-24。

(4) 玻璃退火温度的测定

玻璃的退火温度除用上述计算方法确定外，还可用下列方法进行测定。

黏度计法：用黏度计直接测量玻璃的黏度 $\eta=10^{12}$ Pa·s 时的温度。

双折射法：在双折射仪的起偏镜及检偏镜之间设置管状电炉，炉中放置待测玻璃式样，以 2～4℃/min 的速率升温。观察干涉条纹在升温过程中的变化，应力开始消失时，干涉色条纹也开始消失，这时就是最低退火温度；当应力全部消失时，干涉条纹也完全消失，这时的温度比 T_g 较高。

热膨胀法：一般玻璃热膨胀曲线由两部分组成，低温膨胀线段及高温膨胀线段，这两个线段延长线交点的温度，约等于 T_g 的温度，亦即最高退火温度的大约数值。它随升温速率的不同而变化，平均偏差为 ±15℃。

差热法：用差热分析仪测量玻璃式样的加热曲线或冷却曲线。玻璃体在加热或冷却过程中，分别产生吸热或放热效应。加热过程中吸热峰的起点为最低退火温度，最高点为最高退火温度。冷却过程中放热峰的最高点为最高退火温度，而终止点为最低退火温度。

表 5.2-22 几种玻璃的最高退火温度

氧化物含量/%										最高退火温度/℃
SiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	PbO	B_2O_3	MnO	
72.6	5.5	3.7	16.5		0.9			0.8		530
73.2	5.6	3.7	16.5	1.5	1.0					540
74.59	10.38		14.22		8.45	0.21				581
74.13	9.47		13.54		2.67	0.09				562
74.25	7.91		12.72		5.23	0.07				560
66.33	17.28		15.89		0.52	0.06				496
82.83	0.02		16.89		0.28	0.08				522
72.29	9.76		15.65		0.72	0.06			1.2	560
68.34	10.26		16.62		2.50	2.10				570
74.59	10.38	0.30	14.22		8.45	0.21				581
74.76	7.52	1.54	14.84		0.93	0.08				524
67.78			18.65		0.46	0.08	12.56			465
59.34			12.31		0.43	0.06	27.77			446
75.38	840		6.14	9.38	0.65	0.07		2.05		588
62.42	890		6.26	8.06	0.62	0.08		13.65		610
57.81			9.55		0.98			31.26		523
64.00	7.00		11.5		10.0			7.00		630
71.00	10.20			18.6						670
66.45	5.40		7.85	13.7	1.50			1.10		535
72.00	1.55	1.45	7.20	10.45				8.15		560
52.49				9.60				1.45		490
47.00				6.04						485
31.60				2.85			65.35			370

表 5.2-23 保持玻璃黏度 $\eta=10^{12}$ Pa·s 时，组成氧化物变换 1% 时对退火温度的影响

取代氧化物	取代氧化物在玻璃中的含量/%（质量）									
	0～5	5～10	10～15	15～20	20～25	25～30	30～35	35～40	40～50	50～60
Na_2O	—	—	-4.0	-4.0	-4.0	-4.0	-4.0	—	—	—
K_2O	—	—	—	-3.0	-3.0	-3.0	—	—	—	—
MgO	+3.5	+3.5	+3.5	+3.5	+3.5	—	—	—	—	—
CaO	+7.8	+6.6	+4.2	+1.8	+0.4	0	—	—	—	—
ZnO	+2.4	+2.4	+2.4	+1.8	+1.2	+0.4	0	—	—	—
BaO	+1.4	0	-0.2	-0.9	-1.1	-1.6	-2.0	-2.6	—	—
PbO	-0.8	-1.4	-1.8	-2.4	-2.6	-2.8	-3.0	-3.1	-3.1	—
B_2O_3	+8.2	+4.8	+2.6	+0.4	-1.5	-1.5	-2.6	-2.6	-2.8	-3.1
Al_2O_3	+3.0	+3.0	+3.0	+3.0	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3	0	0	-0.6	-1.7	-2.2	-2.8	-2.8	—	—	—

表 5.2-24 玻璃退火常数表

M_1	M_2	退火温度/℃	玻璃的组成								
			SiO_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	BaO	ZnO	PbO	Al_2O_3
0.030	18.68	599	67	12	9	8	—	4	—	—	—
0.029	17.35	573	73.1	—	14	1	12	—	—	—	—
0.033	15.92	461	54	—	6	5	—	—	—	35	—
0.032	20.10	606	47	4	3	5	—	29	11	—	1
0.028	16.28	556	46	—	3	4	—	15	8	24	—
0.038	24.95	638	40	6	—	—	—	43	8	—	3
0.038	18.34	464	45	—	3	4	—	—	—	48	—
0.037	17.51	454	42	—	3	3	—	—	—	52	—
0.033	15.03	434	28	—	—	3	—	—	—	69	—

5.4.2 玻璃退火工艺

(1) 玻璃退火工艺过程

玻璃制品的退火包括加热、保温、慢冷及快冷四个阶段。

1) 加热阶段　玻璃制品进入退火窑时，必须把制品加热到退火温度。制品在成形后立即进行退火的，称为一次退火；制品冷却以后再进行退火的称为二次退火。

玻璃在受热时，其表面层受压应力，内层受张应力。由于玻璃的抗压强度约是其抗张强度的十倍，所以加热速度可以较快。但在加热过程中由温度梯度所产生的暂时应力与固有的永久应力之和不能大于其抗张强度极限，否则将发生破

裂。厚度为 $2a$（cm）的玻璃以恒速加热达到稳定状态时，中心及表面的温度差为

$$\Delta T = \frac{ha^2}{2k} \tag{5.2-38}$$

式中，h 为加热速率，℃/min；k 为玻璃导温系数。

阿丹姆斯及威廉逊求得玻璃的最大加热速度为

$$h_a = \frac{130}{a^2} \tag{5.2-39}$$

式中，a 为玻璃厚度，空心玻璃制品为总厚度，实心制品为厚度的一半。

玻璃表面的微裂纹及熔制后存在的各种缺陷，会降低玻璃的强度。另外，玻璃制品厚度的均匀性，退火窑中温度分布的均匀性等，都会影响加热速度。为了安全起见，一般技术玻璃取最大加热速度的 15% ~ 20%，即 $\frac{20}{a^2} \sim \frac{30}{a^2}$ 光学玻璃取 5%以下。

2）保温阶段　主要目的是消除快速加热时产生的温度梯度，并消除制品中所固有的内应力。这一阶段的主要参数是退火温度和在此温度下的保温时间。

关于玻璃的退火温度，如前所述可由计算或测定求得。在退火温度下的保温时间，根据阿丹姆斯及威廉逊方程为

$$t = \frac{1}{A\Delta n} \tag{5.2-40}$$

式中，A 为退火常数；Δn 为玻璃最后允许应力的双折射值。

阿丹姆斯认为在适当的退火温度时，按方程（5.2-33）所求得的平板玻璃退火常数为

$$A = \frac{1}{26a^2} \tag{5.2-41}$$

其在退火温度下保持的时间为

$$t = \frac{520a^2}{\Delta n} \tag{5.2-42}$$

式中，a 为制品半厚，cm；Δn 为允许永久应力的双折射值，nm/cm。

3）慢冷阶段　在玻璃中原有应力消除后，必须防止在降温过程中由于温度梯度而产生新的应力。这主要靠正确地制定并严格地控制玻璃在退火温度范围的冷却制度来实现。这个阶段的冷却速率应当很低，尤其在温度较高阶段。因为这时由温度梯度产生的热弹性应力松弛速度很大，转变成永久应力的趋势也大，所以初冷速率应最低。

慢冷速度主要由制品所允许的永久应力决定。慢冷阶段的结束温度，必须低于玻璃的应变点。也就是说，要把玻璃慢冷到玻璃的结构完全固定以后，才不会有永久应力产生的可能。

阿丹姆斯及威廉逊求得最初的慢冷速度为

$$h = \frac{\delta}{13a^2} \tag{5.2-43}$$

式中，δ 为玻璃最后允许的应力，nm/cm；a 为玻璃的厚度，空心制品为总厚度，实心制品为厚度的一半。

4）快冷阶段　快冷阶段是指从应变温度到室温这段温度区间。在本阶段内，只能引起暂时应力，在保证制品不致因热应力而破坏的前提下，可以尽快冷却玻璃制品。

阿丹姆斯及威廉逊，根据抗张强度、比热容、热膨胀、导热系数及密度求得一般玻璃最大冷却速度为

$$h_c = \frac{65}{a^2} \tag{5.2-44}$$

同玻璃加热时一样，一般技术玻璃取此值的 15% ~ 20%，光学玻璃取 5%以下。

（2）玻璃退火曲线的计算

玻璃退火曲线的制定，与许多因素有关。计算时应当考虑玻璃的种类，允许应力值，制品的厚度以及形状等因素。各国学者对玻璃制品在退火温度范围的保温及慢冷速率提出了不同的计算公式如下。

1）加热速度 h_a（℃/min）

$$h_a = \frac{20}{a^2} \sim \frac{30}{a^2} \tag{5.2-45}$$

式中，h_a 为玻璃加热速度，℃/min；a 为制品中最大厚度，cm。空心制品及单面加热的实心制品取总厚度；双面加热的实心制品取厚度一半。

制品质量低，有缺陷以及形状复杂的产品，应取较小的加热速率。

2）退火温度 T 及保温时间 t

$$T = T_0 - (60 + 67\lg a) \tag{5.2-46}$$

式中，T 为退火温度，℃；T_0 为最高退火温度，℃；a 为制品厚度，cm。

$$t = 102a^2 \tag{5.2-47}$$

式中，t 为退火温度下保温时间，min；a 为制品厚度的一半，cm。

3）慢冷速度 h

① 开始冷却速率 h_0（指从退火温度到降温 10℃的区间）

$$h_0 = \frac{\delta}{13a^2} \tag{5.2-48}$$

允许应力为 5 nm/cm 时

$$h_0 = \frac{0.4}{a^2} \tag{5.2-49}$$

式中，h_0 为开始冷却速度，℃/min；a 为制品厚度，cm，空心制品为总厚度，实心制品为半厚度；δ 为允许的永久应力，nm/cm。

② 继续冷却速率 h

$$h = \frac{h_0}{2}\left(1 + 2^{\frac{T_0 - T}{20}}\right) \tag{5.2-50}$$

式中，h 为每降低 10℃后，下一个降温区间 10℃内的降温速率；h_0 为开始冷却速率，℃/min；T_0 为退火温度，℃；T 为每降低 10℃后的温度，℃。

③ 对于制品厚度小于 5 mm 的，可按下述方法简略计算从开始冷却到降温 50 ~ 60℃的区间，其冷却速率为

要求永久应力为玻璃强度极限 5%时

$$h = \frac{1.3}{4a^2} \tag{5.2-51}$$

要求永久应力为玻璃强度极限 20% 时

$$h = \frac{1.3}{a^2} \tag{5.2-52}$$

此后按 10 ~ 15℃/min 速率进行冷却。

④ 快冷速度 h_c

对于厚度大于 5 mm 的制品

$$h_0 = \frac{10}{a^2} \tag{5.2-53}$$

对于厚度小于 5mm 的制品，按 25℃/min 进行快冷。

总退火时间为加热、保温、慢冷以及快冷时间的总和。

（3）制定退火曲线时的有关问题

一般按上述式（5.2-40）~ 式（5.2-53）即可计算玻璃制品的退火曲线，为了使制品得到良好的退火质量，还要注意下面几个问题。

1）退火窑中温度差的影响　一般退火窑断面温度的分布是不均匀的，从而使制品的温度也不均匀。为此，设计退火曲线时为安全起见，对慢冷速度要取比实际所允许的永久应力还要低的数值，一般取允许应力的一半进行计算。普通产品可取允许应力为 5 ~ 10 nm/cm。

加热速度、快冷速度的确定，也应考虑退火窑温差的影响。

2）制品的壁厚和形状的影响　厚壁制品的内外层温差大。在退火温度范围内，厚壁制品保温的温度愈高，在冷却时其热弹性应力的松弛愈快，制品的永久应力也就大。形状复杂的制品应力容易集中，因此它和厚壁制品一样，保温温度应当偏低，加热及冷却速度都应较慢。

3）同一退火窑对不同制品的退火问题　化学组成不同的制品在同一退火窑中退火时，应选择退火温度最低的玻璃作为保温温度，并采取延长保温时间的措施。

同一化学组成、彼此厚度不同的制品在同一退火窑退火时，退火温度应按壁厚最小的制品进行确定，以免薄的制品在温度过高时产生变形；加热及冷却速度则应按壁厚最大值来确定，以保证厚壁制品不致因热应力而产生破裂。

4）制品原来应力的影响　当快速加热时，除按温差计算暂时应力之外，还必须充分估计原来应力的影响。

某些类型的玻璃，如派来克斯类硼硅酸盐玻璃，在退火温度范围内会发生分相（分为高硼酸盐和高硅相）。根据分相结构的不同，使玻璃的性质改变（如化学稳定性）。为了避免这种现象，退火温度要严格掌握，退火温度不能过高；退火时间也不宜过长，同时要尽力避免重复退火。

5.4.3　玻璃的精密退火

对于光学玻璃退火，除了消除其残留的永久应力外，还必须具备有高度的光学均匀性和一定的光学常数才能满足使用要求。这就要求采用退火规程更为严格的精密退火。

光学玻璃的光学性质不均匀的原因之一，是由于玻璃各部分热历史不同导致结构不同而造成的。玻璃中的永久应力，对玻璃的光学不均匀性有很大的影响。

若玻璃从高于 T_g 温度的某一温度 T_1 冷却时，在不同的冷却过程中性质上必然会有所差异。如淬火玻璃的折射率和密度，就比低温退火玻璃的要小。

如果将玻璃在最高退火温度附近保温相当长时间后，玻璃各部分的结构将趋于均一，其折射率也就趋于均一而达到平衡值。然后，以适当缓慢的速度冷却，使其以最小的温差降至最低退火温度，这样就可以得到折射率较为均一的玻璃。

玻璃的精密退火，常用线性退火曲线，采用较高退火温度，以后按应力的允许值要求，恒速降温至快冷阶段。所以从开始降温到快冷阶段的范围内退火曲线是一直线。这种退火制度的优点是：退火温度高，质量好；规程简单，易于自动控制；可准确计算退火后的折射率，便于光学常数的生产控制；退火时间较短。

5.4.4　玻璃的退火设备

按照生产的特点，退火窑分为间歇式和连续式两大类。退火窑必须保证能顺利地实现退火曲线所要求的温度制度，在保温及慢冷阶段，窑内的温差应很小。

（1）间歇式退火窑

一般间歇式退火窑的结构如图5.2-52所示。它的优点是退火制度可以按制品的要求灵活改变，适应性强。小批量生产的产品及特大型产品都使用这种退火窑退火。它的缺点是热耗大；窑内温度分布不均匀，退火质量因之受影响。此外，生产能力较低，操作笨重。

光学玻璃退火用的精密退火窑，其特点是：窑内温度分布均匀，温差小于1～5℃；炉温可以准确、稳定地调整，可以恒速降温。为满足上述要求，这种退火窑具有热绝缘性好、热容量大的特性。炉子结构见图5.2-53。

铸铁盒称为均热盒，有重要的均热作用，还可以防止热辐射对玻璃的直接作用。它的厚度为30～40 mm，由于它有良好的导热性，可使窑内四周、窑顶及窑底的温度较为均匀，同时增大了窑体的热惯性。

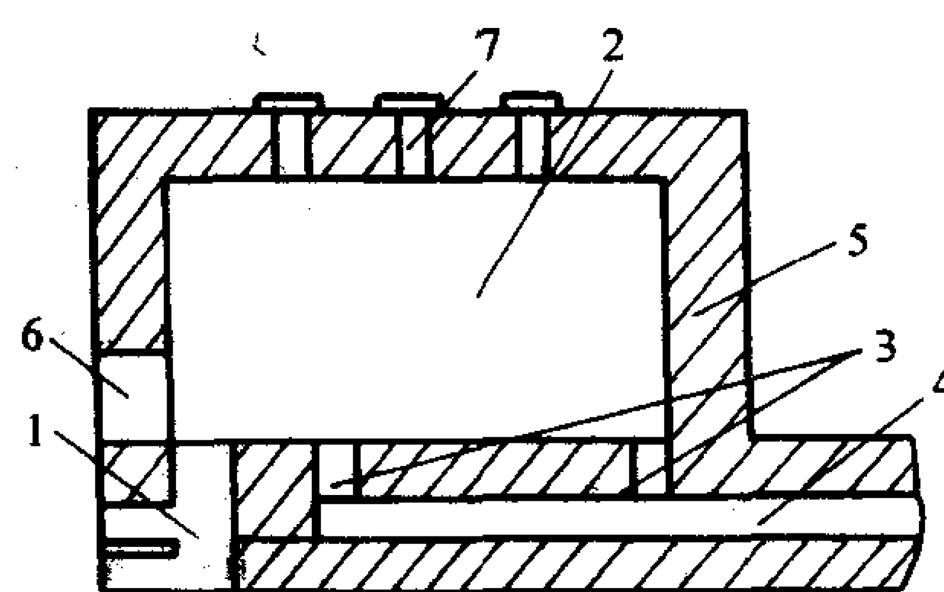


图5.2-52　间歇式退火窑示意图
1—燃烧室；2—火焰空间；3—吸水孔；4—烟道；5—窑墙；6—窑门；7—散热孔

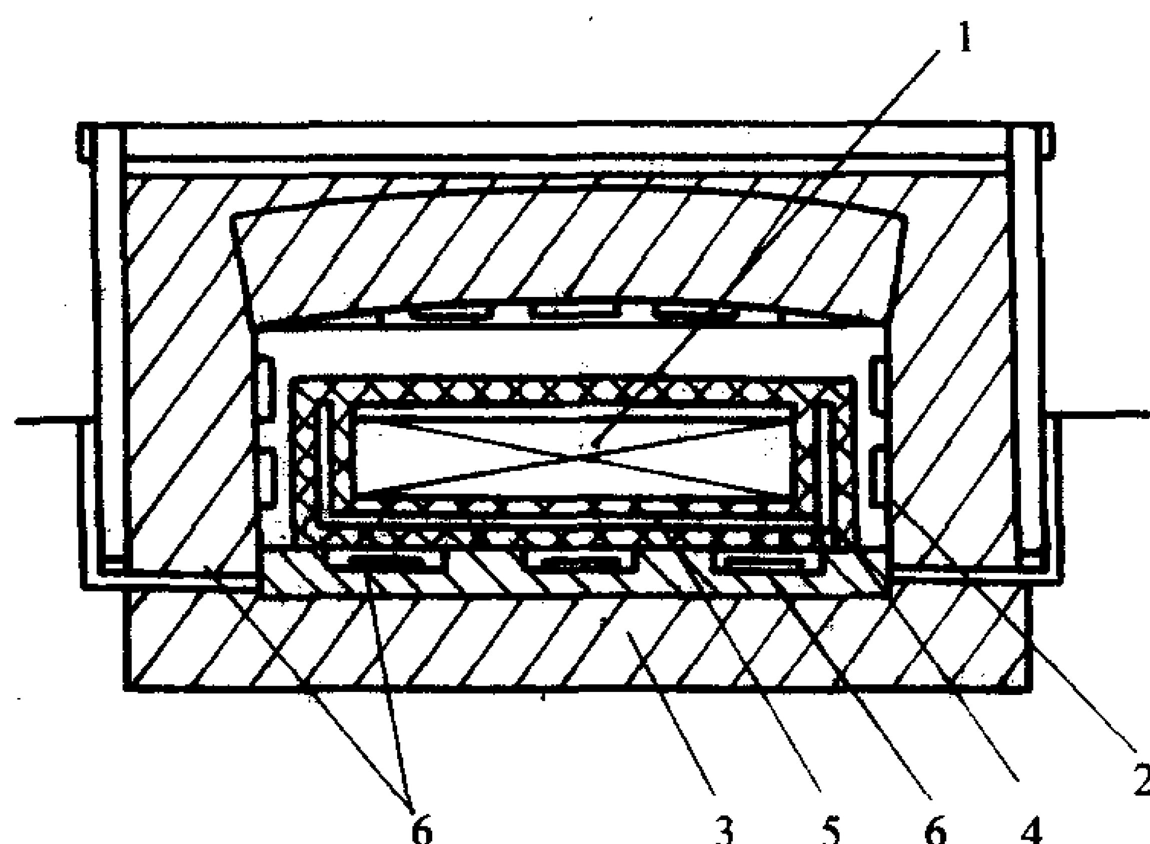


图5.2-53　大型玻璃毛坯精密退火窑
1—玻璃毛坯；2—加热体；3—硅藻土底座；4—铸铁盒；5—耐火砖承台；6—石英砂

（2）连续式退火窑

对于单一品种、大批量生产的玻璃制品，常采用连续式退火窑。其特点是窑体空间是隧道式的，沿窑长方向上的温度分布，是按制品退火曲线来控制的。当玻璃制品在窑内通过时，完成了退火的各阶段。采用这种退火窑使生产连续化，还可以实现自动化，退火质量较好。热耗低，生产能力大。

图5.2-54及图5.2-55示出网带式退火窑结构。这种退火窑主要用于瓶罐及器皿玻璃制品的退火。

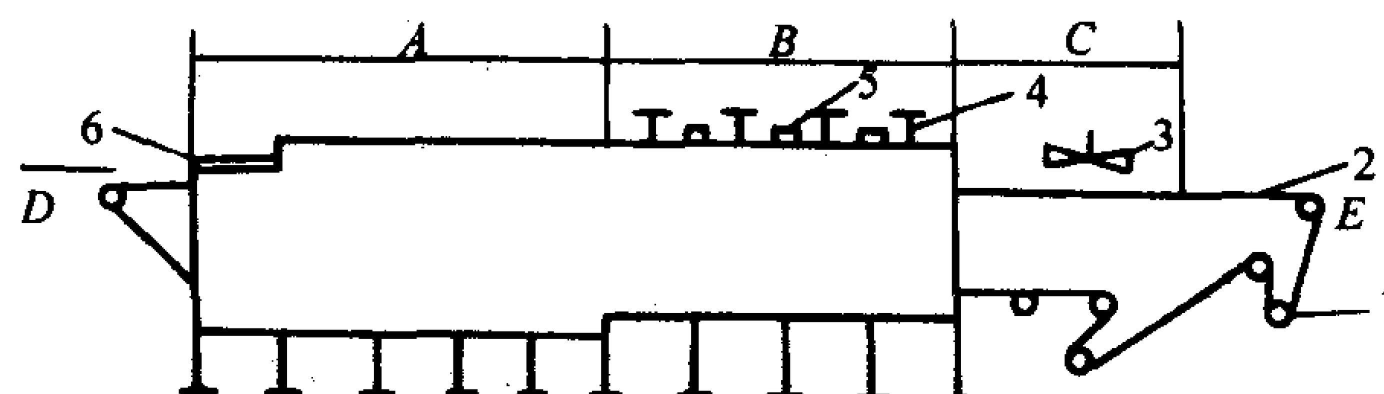


图5.2-54　网带退火窑示意图
1—驱动滚轮；2—耐热钢丝绳；3—冷却风扇；4—循环风扇；5—排气孔；6—辐射加热器；A—加热与慢冷阶段；B—窑内快冷部分；C—窑外快冷部分；D—产品入口；E—产品出口；

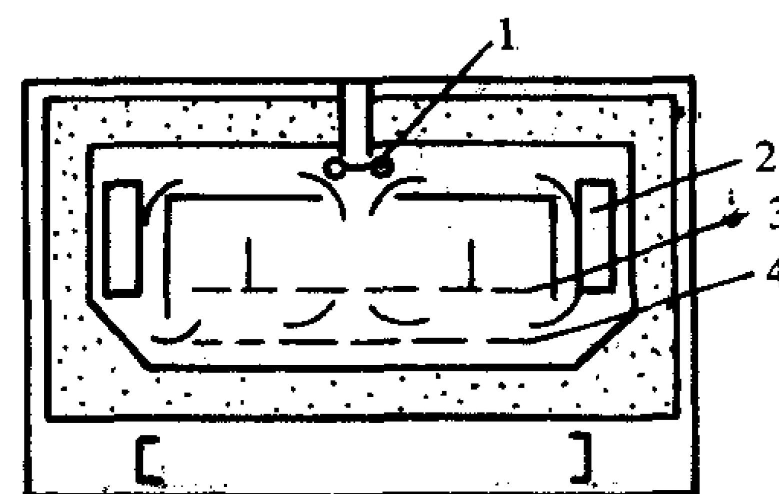


图5.2-55　网带退火窑断面示意图
1—轴流风扇；2—加热体；3—传送网带；4—内部返回网带

为了提高退火质量，降低热耗，减少退火时间，采用以下措施：

1）进口处设辐射加热器，并降低入口的高度，使制品能快速升温。

2）采用轻体网带，并经隧道中预热再返回入口，以节省热耗。

3）窑体用镍铬合金钢（窑内衬）及普通钢制成。窑墙内用低热容的纤维材料保温。整个窑体隧道是由十几个整体部件组装而成。

4）在加热、保温、慢冷区段，加热元件沿窑墙及窑顶布置，并设有循环风扇。沿窑的长度上，每个区段可单独调整温度。

5）在窑内快冷区段，采用循环风扇，制品温度降至150℃后就可出窑。在出口处网带上部，设低压风扇，强制冷却至50～60℃，即可将制品送走。

辊道式退火窑主要用于平板玻璃退火，如浮法、平拉法生产的平板玻璃以及压延玻璃、夹丝玻璃、装饰玻璃的退火，如图5.2-56所示。同网带退火窑所采取的改善退火质量的措施相类似，在辊道窑中也采用了多区段（纵向及横向）双面加热或冷却调温设备。如在保温段，在板玻璃的上下设有电辐射加热器。高温段的辊子要用水冷却。在冷却段，于玻璃板的上下设有空气冷却管。每个区段可以独立调节温度。

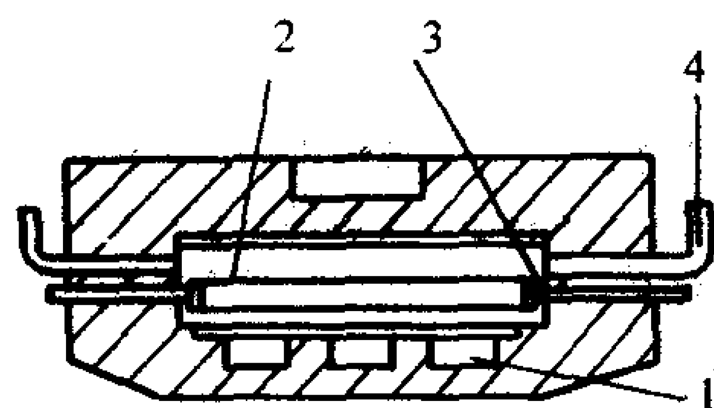


图5.2-56 辊道式退火窑
1—气体燃料喷嘴；2—平板玻璃；
3—输送辊；4—下部加热通道

6 玻璃加工

6.1 切割

6.1.1 机械切割

机械切割是利用玻璃的抗张应力低的力学性能，一般采用金刚石或金刚砂等磨料在表面上施以伤痕，受伤部位由于受到张应力而切断的方法。

（1）玻璃刀

切割不太厚的玻璃时，使用在黄铜顶端镶有金刚石的玻璃刀。切割普通平板玻璃，还往往使用超硬刃轮（图5.2-57）。切割时加入煤油等液体，对切口、工具寿命都有好处。铅质等软质玻璃，还可以用锉刀来进行切割。

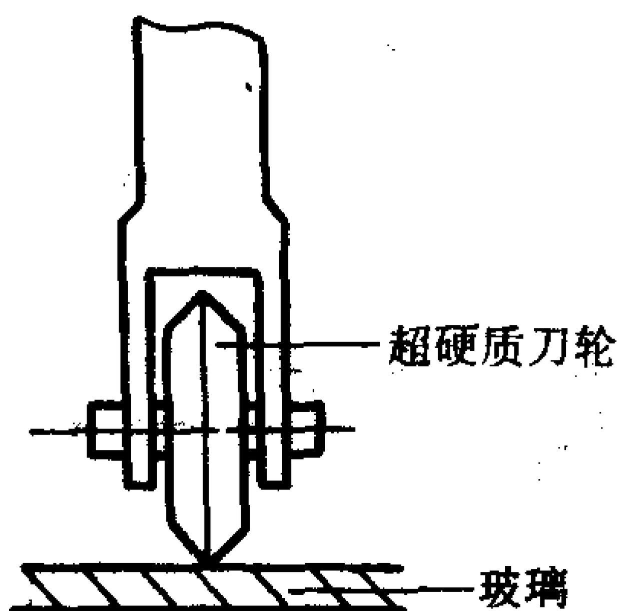


图5.2-57 超硬质刀轮切割平板玻璃

（2）金刚石锯切割

金刚石锯不限于切割玻璃，还可以广泛用来切割陶瓷、晶体、硅等材料。切割时，一般采用研磨液，锯片厚度可在0.05～7 mm。根据用途，切割方法可分为外圆切割、内圆切割和带锯切割等。

1）外圆切割　外圆切割是最广泛使用的高效率切割方法。圆周速度以1 500～2 500 m/min为适宜，锯片厚度标准为直径的1/150。如太薄则刚性不足，切割精度较低。分类有：应用范围最广泛的、用于精度比较高的、具有连续刃的均厚圆柱型；适宜于切割比较大的制品，因为有切沟，研磨液能很好浸入，有助于切屑的排除，经得起粗猛切割的镶嵌型；适用于大制品切割，切割精度、锋利度都低的锯片型。

2）内圆切割　内圆切割的刀刃由于受到外圆的张力，因而能抑止刃的变形，刃的厚度可以非常薄。内圆切割已用于切硅、锗的切片，用于切割玻璃棒，很少发生歪斜，切割面的平行度、平整度很高，因此，内圆切割可切割很薄的切片。

3）带锯式金刚石锯　圆形锯不能切割大型制品，而带锯可以切割。带锯有循环式和往复运动式两种，本来是用于大理石切割的。

（3）用磨料切割

1）加散砂的圆板锯　直径300～400 mm，厚度1.2 mm的黄铜、铁板等做成的圆板，边旋转边注入磨料（碳化硅、刚玉、金刚砂等）与水混合的研磨浆，同时将玻璃用一定的力推向圆锯而切断。

2）用普通砂轮切割　普通砂轮与金刚石砂轮相比，切割损耗大，砂轮的磨损也厉害，但砂轮价廉，特别在用干法切割时，就显出普通砂轮切割的优点来。

3）用铁丝多重切割　用无接头的钢丝（钨丝或钢琴丝0.05～0.2 mm），可同时切下100个左右的薄片。用泥浆状磨料边向加工物加一定的压力，边进行研磨切割。因是磨面切割，余量非常少，可以作到高精度切割。

4）研磨喷射加工法　原理与喷砂形式相同，但使用远比喷砂细的微粉磨料（平均颗粒27 μm），用微小的喷嘴喷射，（喷射气体为二氧化碳、氮气及压缩空气），打出细孔并继续延伸就能切断玻璃板，如图5.2-58所示。微粒磨料的冲击力集中，因而不会使玻璃受损。这种方法可加工很薄的玻璃板。

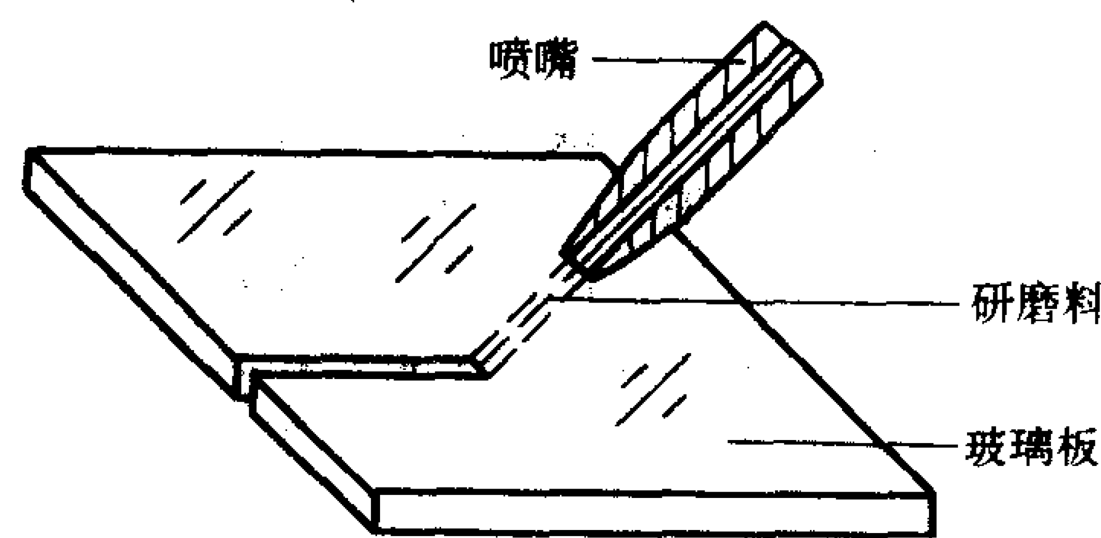


图5.2-58 研磨喷射加工法示意图

（4）穿孔

将玻璃穿孔时，必须注意将切削液循环于孔的内部深处，用下面谈到的冲撞法以外的方法时，在孔的周边生成类似贝壳状的缺陷，为防止这样缺陷，一般是将孔打到板厚的一半时，翻过来再从反面把孔打通。还有在玻璃背面加贴另外一片玻璃一起打洞的方法。

1）超硬钻穿孔法　对3～15 cm厚玻璃的穿孔，可用超硬质的三角钻、二刃钻、麻花钻。一般钻头前端角以90°为好，切削速度以15～30 m/min为宜，切削液用冷却液为轻油、松节油等。

2）研磨穿孔法　用研磨加工小孔径的穿孔法，是用1 cm以下的细丝做的钻头，但也能用1 cm以上的管形针。为了得到比较大的孔径，使用称为盘状刀具的铜或黄铜制的圆筒状工具，将它固定在钻床上。为了玻璃与工具的冷却，要充分注入研磨液，从切口处加入。

3）金刚石钻法　对直径3 mm以下的孔，用镶嵌的金刚石钻头，以10～12 m/min的速度进行加工。3 mm以上的孔，

如用预钻孔，再用研磨内径的平形轮就可以。对 8 mm 以上的孔，已制出金属结合的取芯钻。取芯钻能用于打大孔和圆洞切割的加工。磨料粒度一般用 80～100 号的磨料为宜。选择适当的研磨液，并向打孔部位充分注入研磨液是很重要的。

4）超声波加工法　以振幅为 20～60 μm，频率为 16～30kHz 的振动工具，在工具与玻璃间注入研磨液，由于磨料只起到一次的捶击作用，加工量非常小，所以加工变形也很小，表面光洁度、精度良好。由于单位时间里振动数高，故这种方法加工效率每分钟能达几百个立方毫米。孔的形状不限于圆形，如果工作台不旋转，就有可能穿成各种各样的形状，也能同时穿几个孔。

5）冲撞法　冲撞法是将玻璃局部加热，使之软化，用耐热硬质金属制成的冲头和冲模进行机械穿孔的方法。通常很少直接用这种方法穿孔，往往是穿孔后再与其他玻璃或金属封接。

6.1.2　火焰切割

火焰切割玻璃的方法，有以下几种。

1）熔断　熔断切割是利用煤气或其他热源，将玻璃上确定的部位，进行局部熔融切断的方法。此法已广泛应用于酒杯的制造工艺及安瓿加工机等方面熔断切割。要求火焰通过增氧跃之成为锋利的火焰，为了使玻璃更好地熔融，必须用高发热量的火焰。

2）急冷切割　急冷切割是将圆筒状的玻璃一边旋转一边在沿圆周的狭小范围内急速加热，冷却体接触加热部位，借助热应力将玻璃切断，如日光灯玻璃管的切割可以采用急冷切割方法。急冷切割用火焰是氢气或城市煤气加氧气的狭缝喷灯，冷却体用容易引起裂纹起始的物体，如磨石、金属圆板等。如果确保必需的加热温度，就能高速度切割。切割玻璃管已达 220 根/min 的速度，但随着壁厚的增加，应力则易分散，因而切割断面变坏。

3）爆口　爆口是人们熟悉的一种玻璃加工方法。用金刚石或超硬合金在玻璃上造成伤痕，再向受伤部位加热，则裂纹扩展而使之切断。有时加热的同时加上伤痕，随着玻璃冷却，热应力使裂纹扩展而切断。爆口能得到与熔断法一样的镜面状切割断面。

4）激光加工　用激光、等离子体喷射、电子束等高热源将金属材料熔断、熔接的方法已达到实用阶段。对于玻璃，例如用 CO_2 激光，输出功率 500 W，在 Ar、N_2 以及高压空气中进行切割，对 1.6 mm 厚度的玻璃，切割速度可达 6.77 cm/s。

用激光切割的断面较好，但残留一些波纹，而且切割面的内侧棱角带有凹坑的缺点。但激光切割加工速度快，而且很容易沿着复杂的曲线切割。高功率激光在实用方面有更广泛的应用范围。电子束也利用在对微晶玻璃的切割加工上。

6.2　研磨与抛光

将玻璃进行磨光加工分为粗磨、细磨和抛光三道工序，前二道工序是以研磨玻璃而削去不平处为目的，后一道工序是消除微小的凹凸层抛光成平滑的镜面为目的，两者机理不相同，前者称为研磨，后者称为抛光。

6.2.1　研磨

被研磨材料的磨失难易程度根据"研磨硬度"来确定。

1）研磨硬度的测定方法　研磨硬度是根据在一定条件下对各种玻璃进行研磨时的玻璃加工量（即磨失量）来算出的，如图 5.2-59 所示，将试样固定在一个水平旋转的铸铁平面圆盘上并向试料加垂直荷载，一边喂入研磨料一边按表 5.2-25 规定的研磨条件进行研磨。然后测定试样质量的减少量。从减少量换算为试样的体积减少量。研磨硬度用所求得的试样体积减少量与按同样方法测试的标准玻璃（BK7）的体积减少量的比值表示。

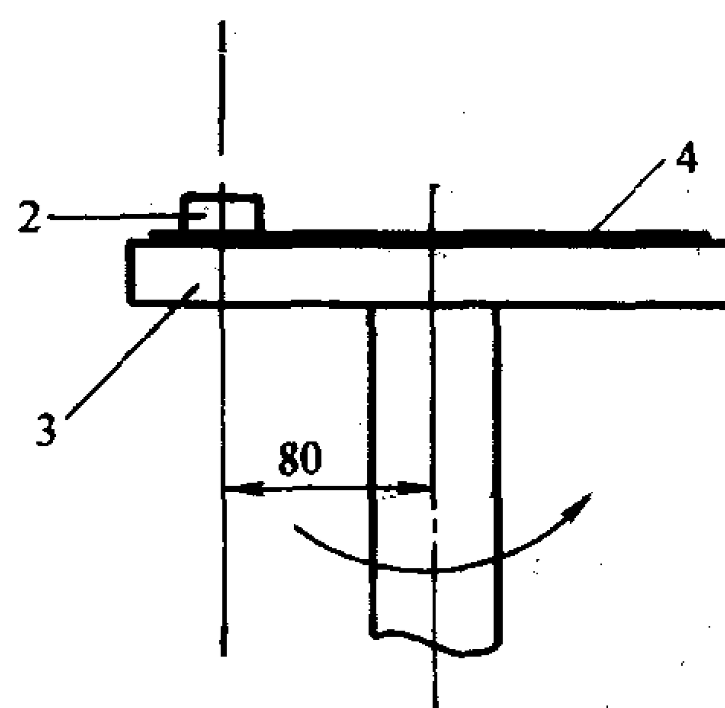


图 5.2-59　研磨硬度测定装置示意图
1—载荷；2—试样；3—铸铁平板；4—研磨料

表 5.2-25　研磨条件

（1）研磨荷载	1 kg	（6）研磨圆盘材质	FC20
（2）试样测定面面积	9 cm^2	（7）研磨料	
（3）研磨圆盘旋转数	60 rpm	1）材质及粒度	A 号磨料
（4）研磨圆盘中心到试样中心距离	8 cm	2）浓度及用量	磨料 10 g 加水 20 mL
（5）研磨时间	5 min		

$$研磨硬度=\frac{标准玻璃体积减少量}{试样体积减少量}\times 100\% \quad (5.2\text{-}54)$$

2）研磨硬度的本质　T. Izumitani 等认为研磨硬度是表示对于破裂的抵抗性能，在研磨过程中以研磨材料代替金刚石棱锥来制造压印并从许许多多的压印使微小的裂纹扩展开来，压陷硬度可以看作衡量压印大小的尺度。这样，研磨硬度虽然说是"硬度"，但本质上它与玻璃的力学强度有密切关系，它取决于研磨料所产生的压印大小和由压印扩展开来的裂纹长度，而且可以看作是压陷硬度和玻璃强度的函数。

3）研磨硬度与压陷硬度的关系　Mackenzie 等人测定了石英玻璃的维氏硬度，指出维氏硬度表示对于因高压引起密度增加的抵抗程度；泉谷彻郎认为，光学玻璃的压陷硬度表示玻璃的塑性，用 Hill 的弹塑性体理论来解释，它和杨氏弹性系数及屈服应力成正比关系。

图 5.2-60 说明研磨硬度与努氏硬度的关系。从图 5.2-60 可以看出，努氏硬度和研磨硬度之间有着大体的某种比例关系；但严格地说又不成比例。这是因为研磨硬度不仅与研磨料产生的压印的大小有关，而且与玻璃的力学强度之间有依存关系。玻璃的强度受水分的影响，耐水性弱的玻璃例如钡冕玻璃如以油代水进行研磨时则玻璃硬度大大增加。

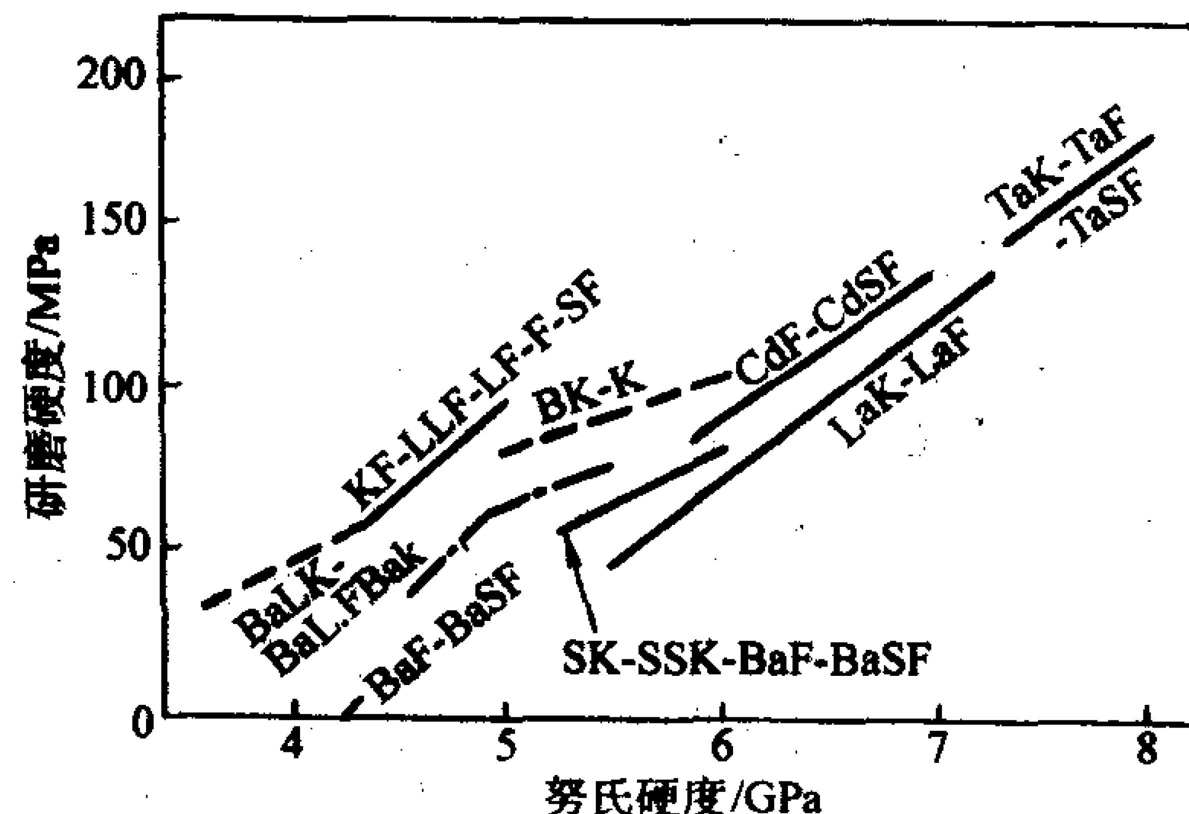


图 5.2-60　研磨硬度与努氏硬度的关系

除去水分的影响外，还存在努氏硬度与研磨硬度并不成严格的比例关系的事实。努氏硬度大，相对地说便是压印小，从压印产生的裂纹容易延展；换言之，存在着硬度较大

而强度相对较小的玻璃。例如 LaK7（镧冕）其努氏硬度虽与 BK7（硼冕）相同但 LaK7 的研磨硬度却较小，可以说它越硬却越脆。按照 Hill 理论，这就意味着杨氏弹性系数越大，弹性变形越小，则越容易发生塑性变形，屈服应力和强度越小。另一方面又可说明 BK7 的杨氏弹性系数越小，弹性变形越大，则塑性变形就越小，屈服应力越大；强度越高。此外，如重火石玻璃这种含极化性 Pb^{2+} 多的玻璃容易发生塑性变形，能缓和应力的集中，断裂强度大，即玻璃尽管不硬却不易破裂，成为黏韧玻璃。

4）研磨硬度与组成的关系　泉谷彻郎等的研究发现网络形成氧化物含量与研磨硬度存在一定关系：网络形成氧化物越多，研磨强度就越大。含有修饰氧化物 BaO 的玻璃比含 Pb 的玻璃呈现较高的研磨硬度值。此外，含 La、Th、Zr、Ti、Nb、Ta、W 等高原子价离子的硼酸盐玻璃所含高原子价组分越多，其研磨硬度就越大。

6.2.2 抛光

（1）玻璃抛光的难易程度

人们常说这是容易抛光的玻璃，那是不易抛光的玻璃，到底如何识别抛光的难易首先要考虑玻璃抛光的机理。多年来对玻璃抛光的机理有很多研究，有三种并存的见解。

1）微细切削作用论　由于磨料的破碎作用使玻璃表面不断地变成平滑面，这种切削作用是在微观下进行的，因而借助光学手段看不出表面的凹凸不平情况。

2）流动作用论　通过抛光盘和磨料的作用，在玻璃表面产生瞬时的高压、高温状态，结果发生黏性流动或塑性流动，使表面的凹凸被摊平。

3）化学作用论　磨料、抛光盘及抛光料浆与玻璃发生化学反应，使表面的凹凸被摊平。

泉谷彻郎等人为了探讨这些见解，曾以光学玻璃观察硬度、软化点以及化学稳定性同上述见解的相应关系，使用水作为抛光浆介质并用氧化铈作抛光材料时，查明抛光速度与玻璃的硬度及软化点无关，与耐酸性的质量减少之间有直线关系。但是如图 5.2-61 所示，硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃不同。

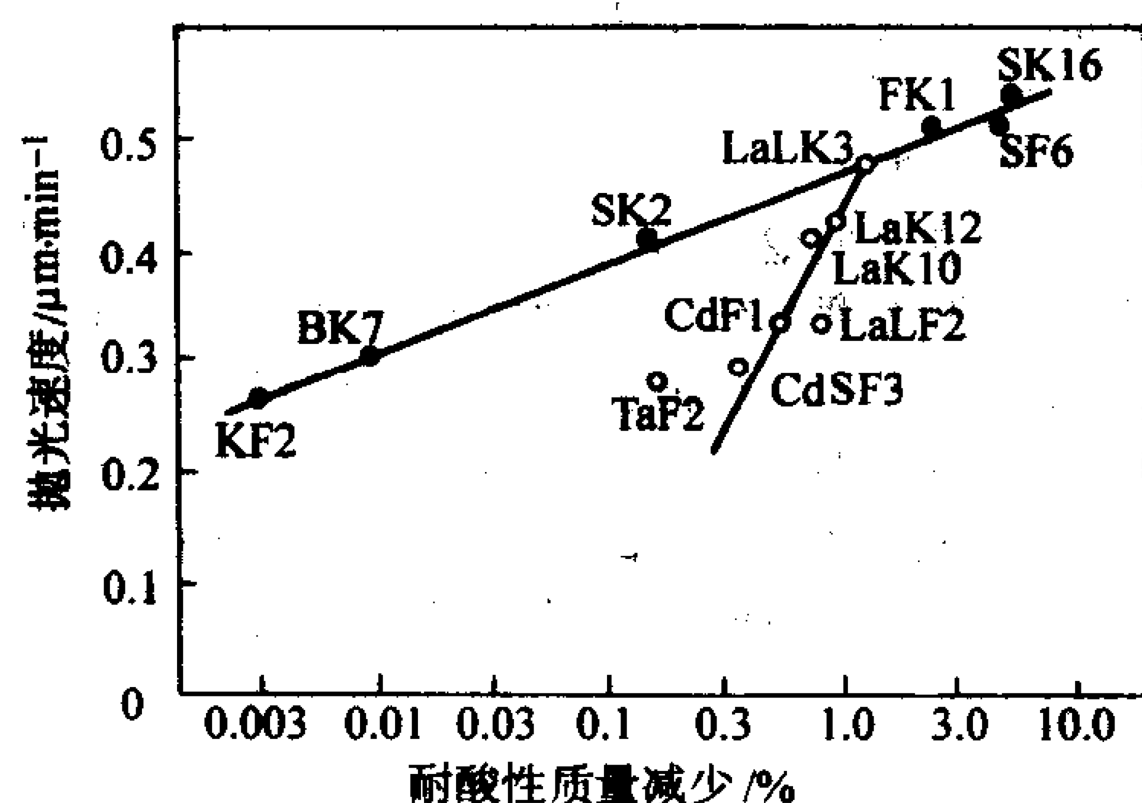


图 5.2-61　以水为抛光介质时玻璃耐酸性与抛光速度的关系

玻璃的化学稳定性是指将玻璃浸到水溶液中后玻璃表面受化学侵蚀的速度；亦即表面水解层生成的速度；化学稳定性差的玻璃水解层生成很快，从而容易被抛光。但图 5.2-61 显示了耐酸性与抛光速度的关系对于硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃是两条不同直线，这一事实意味着抛光的难易并非仅仅取决于化学稳定性。用酸对玻璃进行侵蚀时玻璃表面随着被侵蚀的进展有变软的倾向，这种变软的程度越是耐酸性差的玻璃就越显著，所以玻璃的抛光难易也取决于因抛光料浆的侵蚀而生成的水解层的硬度。可以认为，借助水和抛光材料的普通抛光，玻璃的抛光难易取决于玻璃的化学稳定性和水解层的硬度。

（2）抛光料浆的作用

如前述抛光料浆对玻璃发生化学侵蚀从而促进抛光。为了弄清这样的效果，对油介质抛光和水介质抛光的抛光速度作了比较，如图 5.2-62 所示。如以油介质抛光速度为 S_0，水介质抛光速度为 S_w，图说明了（S_w-S_0）/S_0 与耐酸性的关系，从图可知，水介质抛光的速度至少为油介质的 1.4 倍（KF3）、2.6 倍（SK16），水介质的化学作用对于抛光，效果是显著的。

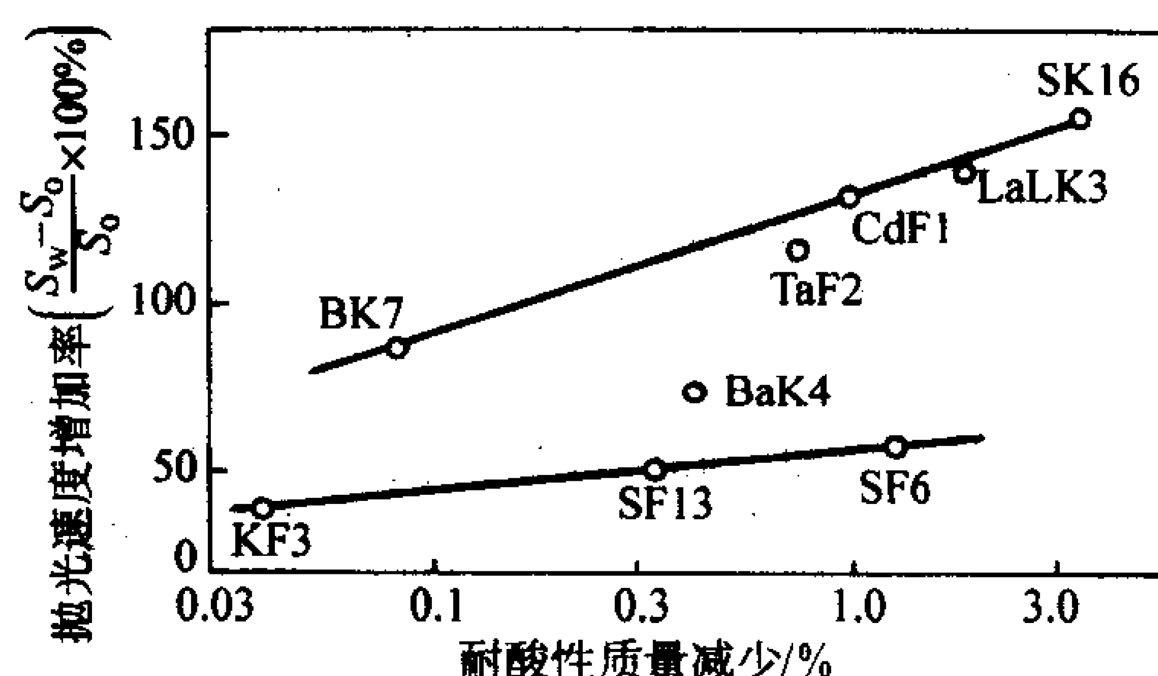


图 5.2-62　水介质抛光速度对比油介质抛光速度的增加率

（3）玻璃抛光用的磨料

玻璃抛光使用氧化铈、氧化铅、氧化铁、氧化铬等作磨料，磨料的性质中粒度、晶体形态、硬度，还有破碎面的表面活性对于抛光具有重要的影响。磨料对于抛光究竟有多大影响？从以下事实说明。用聚氨酯树脂和水将 BK7 玻璃抛去 1 μm 厚的表面层，只抛光 3 h 还几乎不见效果，如喂进磨料，则几分钟便能抛平表面的凹凸层。

磨料在抛光过程中对玻璃表面究竟起到什么作用？使用氧化铈磨料进行抛光，抛光表面凹凸过于微小，即使用电子显微镜观察也看不清表面的状态。从抛光面被酸侵蚀后的电子显微照像可以看清玻璃表面被无数的划痕覆盖着，抛光过程就是磨料搔划玻璃表面的过程。为了判明抛光后的面究竟是由于表面流动摊平凹凸的结果还是除去凸出部分之后才形成的问题，曾观测了抛光时玻璃表面粗糙状况的变化和质量减少的变化。如图 5.2-63 所示，图中 PVA 表示平均最大粗糙度（英国标准），在抛光过程中质量不断地减少，随着质量减少量的增加，最大的粗糙度减小说明抛光面是由于除去粗糙度而形成的。

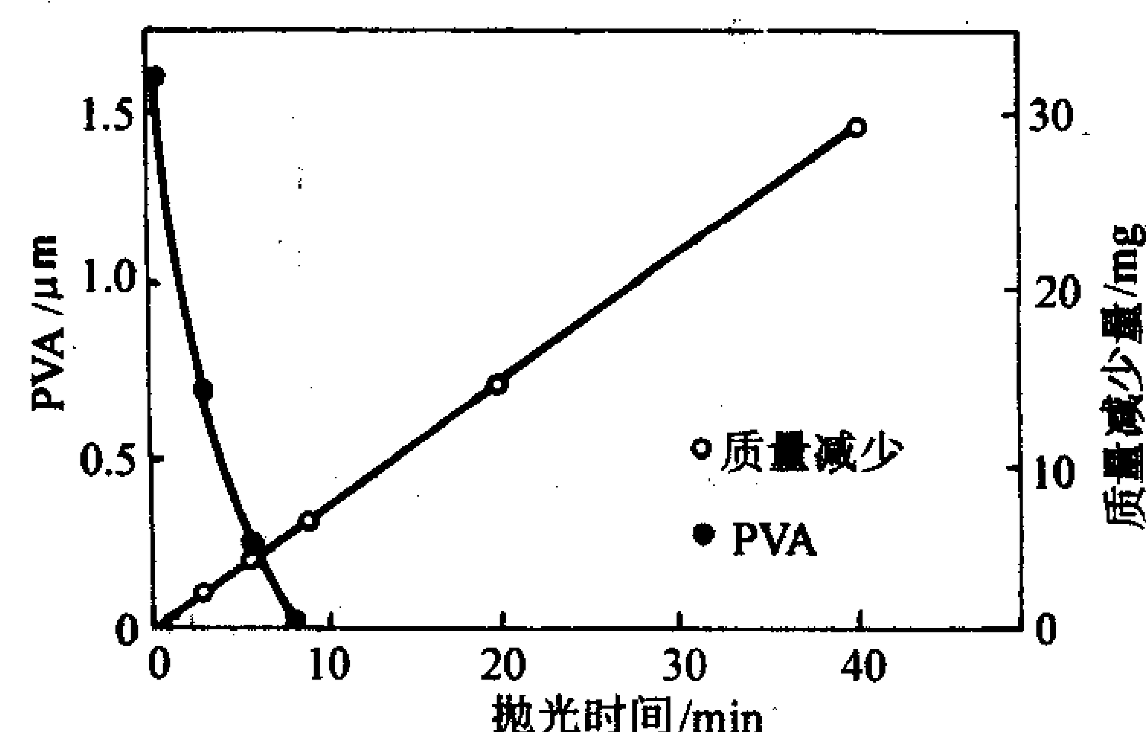


图 5.2-63　抛光时玻璃表面粗糙度和重量减少的变化

磨料粒径以 1 μm 为最佳，磨料浆的浓度应为 10%～30%（质量）。

要求磨料有一定的硬度，同时表面活性是必要的。关于表面活性，其机理还不清楚，当氧化铈的烧成温度提高时，硬度增加，显示最大的抛光速度，根据这种情况，可以认为是与表面活性有关。Cornish 认为，水解层的 SiO_2 被磨料晶格中的缺位吸着而形成 Ce—O—Si 的链，SiO_2 分子被除掉；这种 Ce—O—Si 络合物容易被水解，CeO_2 便再次生成。

表 5.2-26 揭示磨料硬度与玻璃硬度之间的关系。软的玻璃（SF6）最好用性软的磨料（CeO_2），硬的玻璃（BK7）最好用性硬的磨料（ZrO_2）。

表 5.2-26 磨料硬度与抛光速度①

玻璃种类	维氏硬度②/GPa	抛光用磨料				
		ZnO	CeO_2	单斜 ZrO_2	立方 ZrO_2	Al_2O_3
		4~4.5	5.5~6.5	6.5~7.5	6.5~7.5	9
TaF_2	8.24	0.03	0.13	0.18	0.21	—
BK7	6.65	0.05	0.27	0.25	0.29	—
SC	6.20		0.25	—	0.25	起绉
Y48	6.00		0.32	0.33	0.27	—
L39	4.88		0.32	0.33	0.28	—
SF6	3.70		0.35	0.30	0.30	起绉

① 单位为 μm/min。
② 载荷 0.25 N 的显微维氏硬度。

(4) 抛光盘材料

抛光玻璃用的抛光盘使用以硬沥青为代表的黏弹性物质。用弹性率大的铸铁为抛光盘材料，用 1 μm 粒径的氧化饰为磨料进行抛光时，观察玻璃的抛光面，看到有被认为因磨料的搔划而产生的线状伤痕和可能是因磨料滚转而造成的独立伤痕存在而不能获得光滑的表面。抛光盘要求具有一定程度的柔软性和弹性以便起到：①将磨料埋进去；②能够变形以适应玻璃的曲率；③有一定的硬度以压紧玻璃表面。要满足这些要求的材质应是弹性体或黏弹性体。

使用弹性体抛光盘时，抛光速度与弹性率有关，弹性变形越小的抛光盘，抛光速度就越大。用作抛光盘材料的硬沥青的弹性率为 1 GPa，硬沥青抛光盘的弹性率产生 1/100~1/1 000变形，因而适应加工面的性能大体可以满足要求，这种情况下的抛光速度便取决于将磨料埋进的效能。如使用弹性变形大的材料作抛光盘时，则容易产生烫痕和小皱纹，不适于精密抛光。此外，还有黏弹性体的抛光盘，这种材料具有弹性后效和黏性流动。

对于软玻璃用变形量比较大的抛光盘材料为好，而硬玻璃用变形量较小的抛光盘材料为好。这种情况说明抛光速度取决于抛光盘的适应性能和压紧效能。也就是说，变形量大的软质材料的适应性能高，压紧效能过小，因而抛光速度小，相反的情况则抛光速度大。另外，BK7 玻璃比 SF6 玻璃硬，所以需要强力的压紧，其结果是 BK7 玻璃用硬的抛光盘材料便取得最大的抛光速度。

6.3 表面处理

从广义说，自从清洁玻璃表面即所谓净化问题开始，直到有关用玻璃制造复合制品的表面处理技术为止都是玻璃的表面处理。因此，玻璃表面处理的目的是多方面的，所使用的材料、手段等也是多种多样的。

玻璃表面处理的目的大致可分为下面几方面：

① 形成玻璃的光滑面或散光面（表面凹凸的调整）。

② 改变玻璃表面的薄层组成，以改善表面性质，或赋予新的性能（表面变性）。

③ 在玻璃表面上用其他物质沉积成薄层而赋予新的性能（涂层）。

下面大致按上述①~②的顺序，就完成那些目的的手段分别进行阐述。其次是以典型玻璃制品的应用为例来说明不同的制品。但是③的涂层，由于所包含的内容非常广泛，所以这里不包括厚膜涂层方面（通常为硼涂料、印刷膏等）。

6.3.1 表面凹凸的调整

玻璃表面凹凸的调整，通常用机械研磨方法，或者进行抛光。近年来，这些技术进步很迅速。但是如果玻璃制品的形状复杂，机械方法加工成凹凸形状有困难时，则往往用化学方法。从腐蚀玻璃的速度看，除了特殊情况外，可用主成分为氢氟酸的溶液。

1) 酸抛光　酸抛光是为使玻璃表面呈显光泽所使用的方法。如用浓度比较高的氢氟酸水溶液腐蚀玻璃，基本上能使玻璃均匀地受到抛光。但实际上由于反应生成物（主要为硅氟化物）在玻璃表面附近大量生成，妨碍了均匀的侵蚀，因而难以获得光滑的表面。为了避免上述情况，适当地搅拌溶液能起到一定的效果。使用氢氟酸和硫酸的混合液是很有效的。但氢氟酸与硫酸的比例、总浓度、浸浴温度等则因玻璃组成、加工面凹凸程度、处理速度等不同而有异。一般认为以等量的浓氢氟酸与硫酸的混合液为好。总浓度增大能使抛光效果增加，但表面的平坦性容易受到损害。这种方法有用于刻花玻璃，某些光学玻璃方面的例子，并且在研究用这方面的技术来提高玻璃强度。

2) 化学抛光　将氢氟酸系溶液的化学腐蚀作用和机械抛光作用一并使用的所谓化学抛光，作为高效率的抛光方法，曾受到重视。化学抛光按其原理有两种方法，一种是由美国 PPG 公司研究的。这一方法是在氢氟酸水溶液中，添加一种使腐蚀生成物（主要为硅氟化物）的溶解度显著降低的物质。当腐蚀进行到一定程度时，致密的反应生成物层把玻璃表面覆盖住，妨碍了反应的进一步进行。利用这一现象和机械抛光组合起来，用抛光剂只使反应生成物被削去，反应继续进行，因而腐蚀作用是在凸出部分有选择地进行，最后就使玻璃平滑起来，如图 5.2-64 所示。典型的加工液组成见表 5.2-27。另一种方式是日本旭玻璃公司研究的。这一方法是将氢氟酸水溶液加入在油中并保持 W/O 型乳剂的状态，使之与玻璃接触但先不进行腐蚀，而与机械抛光结合运用，这时乳剂在与玻璃的界面处受到破坏后便起腐蚀作用，使玻璃变平滑。此法虽在平板玻璃抛光高效化方面达到了工业规模的阶段，但由于浮法的出现，而未达到实用地步。

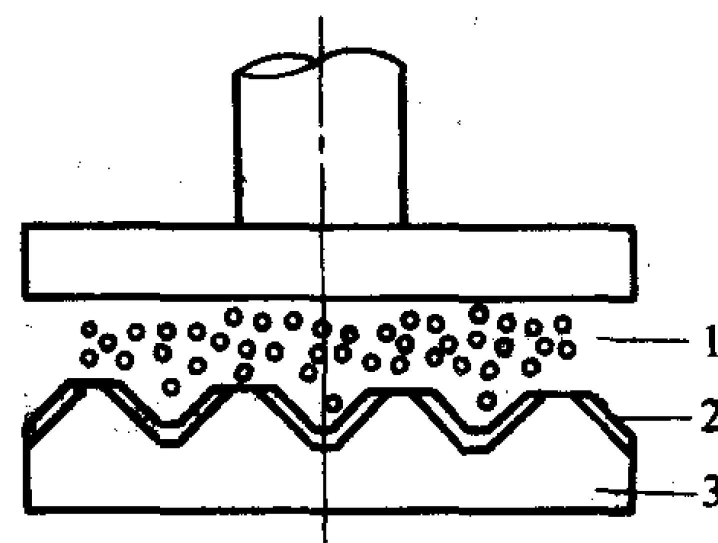


图 5.2-64 化学抛光原理图
1—抛光剂 + 腐蚀液；2—反应生成物层；3—玻璃

表 5.2-27 化学抛光、无光泽、霜斑加工溶液例子

溶液	化学抛光	无光泽	霜斑
HF	约 10%	约 15%	—
NH_4F	20%~30%	2%~4%	40%~50%
H_2O	50%~60%	20%~30%	20%~30%
弱酸	—	—	20%~30%
添加物	约 10%	50%	—

3) 无光泽加工与霜斑加工　与上述情况相反，可使玻璃的平滑表面变成微细的凹凸状，玻璃表面用氢氟酸水溶液腐蚀。加工成霜斑时，把表面搞成细小凹凸的磨砂玻璃状，尽量使光漫射；而无光泽加工都是为了通过玻璃看得见物体、文字、画像等，都是使从外部来的反射光容易在表面漫射。因而还必须满足外来反射光的漫射与通过玻璃所见到的像的清晰度之间相矛盾的条件，这样就必须做成远比霜斑光滑的凹凸表面。

表 5.2-27 所列组成的例子，基本上是由氢氟酸与调整反应生成物生长速度的物质组成，这与霜斑加工的情况很相

似。无光泽加工和霜斑加工作为工业生产技术已被正式采用了。前者用于电视机前面的玻璃、仪表罩玻璃、镜框玻璃等，后者以灯泡的消光为代表，此外，这种技术也用于住宅建筑的装饰等方面。

6.3.2 改变玻璃的表面组成

改变玻璃表面组成有多种方法。如用气体、蒸汽对玻璃进行处理和在高温下玻璃与铵盐金属卤化物、SO_3 等气体接触，同玻璃中的部分成分反应，将其成分从玻璃中除去等。例如，用 SO_2、SO_3 蒸汽处理，使玻璃中的 Na_2O 成为 Na_2SO_4 而从表面除去。有时使气体中的金属成分浸入到玻璃表面层中几微米的深度，或者使玻璃与某些固体接触改变其表面性质。然而，这些方法进展不大，仅用在提高玻璃的化学稳定性或提高表面硬度等有限的几方面。从应用角度看，重要的是用熔盐的离子交换和利用电解的方法了。

1）离子交换（包括着色） 强化玻璃和光导纤维的制造，是利用玻璃与熔盐的离子变换最典型的例子，此外，颜色玻璃和光致变色玻璃也是利用这种离子变换而制造的。

很早以前，人们就知道玻璃中易迁移的离子（一般为碱离子）与水溶液或熔盐中的离子进行离子交换。从应用角度看，要考虑离子交换速度、交换层的厚度等，玻璃最好是处于高温下，这样就可采用熔盐浴或涂膏的方法进行离子交换。这种表面处理方法，一般是作为二次处理来用的，所以处理温度要在玻璃变形温度以下。从交换速度的关系看，熔盐的离子一般限于1价离子，有代表性的有碱金属、铊、银、铜离子等。熔盐离子的着色因玻璃组成不同而有相当差异，如是钠钙玻璃，则是银从黄 → 褐，铊从灰 → 黑，铜从绿 → 青铜色等。除了铜离子着成绿色外，其余都是由于析出的金属微粒胶体而着色的。离子交换着色的实用例子虽还不太多，但已用于照明用灯罩玻璃等部分制品；用糊膏着色，有用于仪器玻璃等的刻度刻字等方面。应用范围之所以有限，是由于对所得色调有限制，对玻璃均一性很敏感，生产效率不太高等缘故。

此外，正在研究含卤素的玻璃中的碱离子与熔盐中的Ag离子进行交换，在表面层中形成卤化银粒子以制得透过率可变的光致变色玻璃。

2）电浮法 电浮法是利用电解现象，将金属离子掺入到玻璃中去，其原理如图5.2-65所示。用浮法成形平板玻璃时，在熔融金属槽中处于高温的玻璃上面，另设置熔融金属槽，在这两种溶融金属之间加以直流电压，上面的金属以离子形态渗入玻璃的表面。由于玻璃处于高温状态，周围环境为还原性气氛，所以在低电压下离子容易渗入玻璃表面，且被还原成胶体状，显示出强的着色。这种方法制造的颜色玻璃，有的能提高玻璃表面反射率，因此现在作为颜色玻璃、热反射玻璃已在市场上出售。对这种玻璃的表面层进行观察得知，通过电解金属离子能渗入到玻璃中相当深的位置，但是能渗入玻璃表面的物质还有各种限制，目前尚未达到各种颜色玻璃都能制造的阶段。

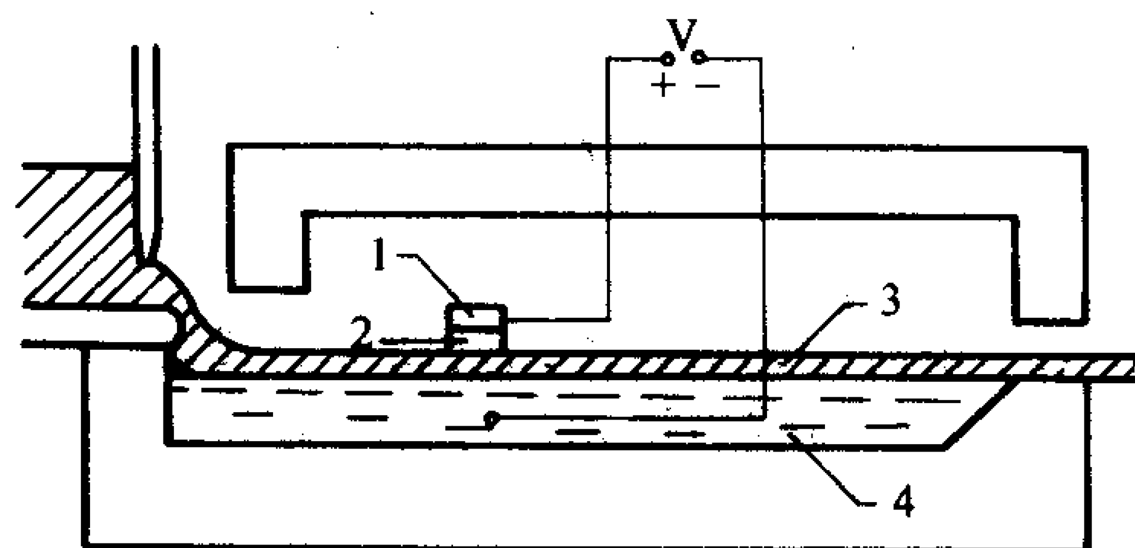


图5.2-65 电浮法原理图

1—电极；2、4—熔融金属；3—平板玻璃

改变玻璃表面组成还有其他方法，如对玻璃进行各种放射线照射，或者在真空中将离子植入等。

6.3.3 玻璃表面上形成薄膜

涂膜是玻璃表面处理最有效的方法，这是由于可以自由选择材料，还可以应用多种涂层技术等缘故。这里就玻璃方面已被应用的或有可能应用的各种技术加以阐述，并列举这一领域内有代表性的制品。

(1) 涂层技术

1）非电解镀膜法 这是将金属膜涂于玻璃或塑料等绝缘基体上的一种方法。工艺流程如图5.2-66所示。将玻璃表面洗涤干净后，进行敏化剂处理，使金属膜容易沉积，再洗涤，将含还原剂的金属盐溶液注到表面上，由于还原剂的作用，还原成金属的微粒沉积于玻璃表面上，然后用水洗涤、干燥。为了保护上述所镀的金属，还进行涂漆。涂料金属主要是Au、Ag、Ni、Co以及以它们为主要成分的合金，但也在试用硫化物等。同时正在研究用作敏化剂的各种物质。



图5.2-66 非电解镀膜法流程图

这种表面处理的溶液组成，一般是不公开的，由各公司各自设法选定配方。制镜是应用这种方法的典型例子。曾是手工操作的制镜生产，正在过渡到工业性生产。现在平板玻璃制镜已采用在输送带上流水连续作业线生产。制镜时，膜的厚度为100~200 nm（一般为玻璃/Ag/Cu），对其均匀性虽不成什么问题，但美国PPG公司的热反射玻璃，那种看上去半透明的制品，膜的厚度至多为30 nm，对其均匀性要求相当严格，因此工艺要求很高，需要高级技术。

此方法的特点是设备投资较少，而生产速度高，但近年来随着有关废水公害的规定日趋严格，需要考虑环保问题。某些特定金属膜之外的涂层尚有困难，膜厚的均匀性不够，多层膜的制造也很困难，制品还难以做到多样化等缺点还存在。最近从防止公害的观点出发，在各种制品方面已有转为用真空涂层的趋向。

2）水解法（化学液相沉积法） 水解法是用含有金属化合物的溶液（一般为非水溶液）用适当的手段涂于玻璃表面，干燥后在所要求的温度下进行烧成，在玻璃表面形成氧化物和金属等薄膜。此法对于形成均匀薄膜的溶液的选择虽然还需要研究，但在不用真空的涂层技术中它是使膜最均匀的方法，因此也容易用来形成多层干涉膜。由于涂层物质的附着效率好，可利用相当昂贵的特殊材料。多用将浸泡在溶液中的玻璃拉引出来的方法（浸泡涂层），但最近又研究出在玻璃与其他材料之间作成溶液的弯液面；将它对着玻璃移动而形成薄膜的方法。用这种方法有可能使平板玻璃形成单面涂层，并且还可做成花纹状涂层。由以上这些方法可制造出紫外线吸收玻璃、热反射玻璃、多层膜镜、防反射玻璃等等。

3）热喷雾法 此法很早就用于制造导电玻璃。以导电玻璃为例，在加热到600℃的玻璃表面上用喷射管吹喷溶有Sn的化合物溶液，经分解、氧化而形成 SnO_2 膜。此方法的特点是工艺过程简单，设备便宜，与下面谈到的CVD法相比，附着物质的选择自由度很大等。另一方面，膜厚的均匀性不太好，还会产生大量废气，要考虑废气的处理，同时要考虑随着玻璃基板加热至高温而出现的若干问题，诸如变

形、热应力等。近几年来对大面积比较均匀的涂层技术的研究，使平板玻璃在制造过程中进行连续涂层的方法已实际应用于热反射玻璃的制造。用热喷射法涂层的膜的种类很多，但几乎都是氧化物。

4）化学气相沉积法（CVD 法） CVD 法是将金属化合物加热成蒸气状，在高温的基体表面上发生氧化、分解等化学反应而形成薄膜的方法。本方法被广泛应用于半导体外延生长及半导体表面的钝化等电子技术方面或耐热材料方面。作为玻璃表面处理技术还没有大的进展，这是因为在大气中为保持高浓度蒸气的物质受到限制，在大面积基板上均匀地涂层还有困难。但是，例如 SnO_2 膜，已部分用在快速起动式萤光灯管的内侧处理或对玻璃表面进行机械保护等方面。

5）真空蒸镀涂层法 真空蒸镀涂层法可分为真空沉积法和溅射法。此方法近年来进步很快，既有设备的关键部件的改进、大型化、连续化，更有涂层主要工艺过程本身的提高。这方法的特点是：如设备装置设计得当，也能在大面积上将膜厚涂得非常均匀，容易制造多层干涉膜；不论是金属、氧化物及其他很多物质都能用来涂层；公害的危险性很小等，因此尽管一般比其他方法的设备费用高，但近年来此法正迅速地被普遍采用。

① 真空沉积法 真空沉积法是在 $133\times(10^{-3}\sim10^{-6})$ Pa 的真空度中，将沉积物质加热气化，涂于基体表面上的方法，原理示于图 5.2-67。此方法因对气化物质的流动来说直进性强，对于往复杂形状的基体上涂层，必须在装置上想些办法。

a）按沉积基本工艺过程分类 即使是在真空中加热沉积物质的情况下，会因物质不同而或多或少地与残存气体发生反应，如 Au、Ag、Al 等金属沉积那样。还有利用靶材与真空槽中残留气体发生反应情况，即所谓反应蒸发，典型例子是以 SiO_2 作为起始物质沉积下 SiO_2；或以 In 金属作为起始物质，涂成 In_2O_3 层等。

另外，作为最新的进步，已有建议将沉积物质离子化，在基体上涂层的所谓离子电镀法，虽然在真空沉积的基本工艺过程方面有一些进展，但从工业生产来看，大部分尚采用通常的沉积方法。

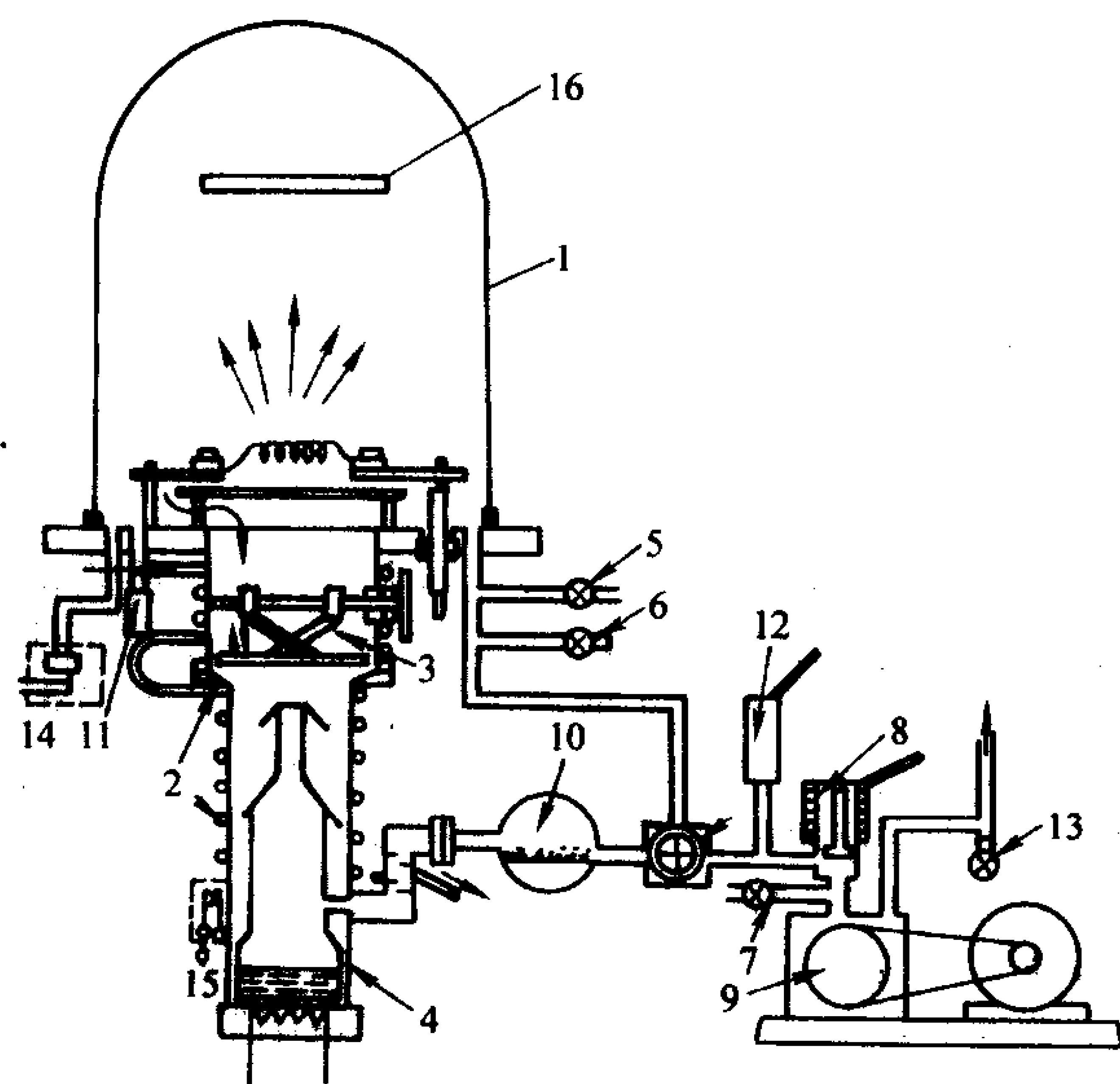


图 5.2-67 真空沉积装置

1—涂层室；2—水冷室；4—油扩散泵；
3，5～8—阀；9—油回转泵；10，11—冷凝器；
12，13—真空计；14—加热安全开关；15—自动调温器；
16—玻璃基板

b）按沉积基本工艺过程分类 以往的真空沉积，最普遍的是将沉积物质借助向电阻体（一般是金属）通电流后生成焦耳热进行加热的所谓电阻沉积。这种方法的优点是装置费用比较便宜，但由于加热温度难以提得很高，加热的稳定性也有困难等缺点，只能在比较低的温度下沉积和对膜厚、膜的性质要求不严的情况下使用。利用电子枪放射出电子束加热的方式近年来发展迅速，由于其加热温度非常高，电子流的控制也容易，已开始普及起来。但装置费用昂贵是其缺点。最近正试图采用离子束、激光束等方法。

c）按生产状态分类 按工业生产设备分类，有间歇式与连续式之分。所谓间歇式，就是在装置内装入一定量的基板，涂层结束后，解除真空，取出试样，如此重复进行。在连续式的装置中，有做成多室的，用闸门隔断，使试料一室一室地向前移动和完全成为敞开式的连续移动的方式，但后者存在许多技术问题，多不采用。

用真空沉积涂膜法现在大量生产的玻璃制品有汽车用反射镜、护镜、照相机镜头、眼镜的防反射涂层、热反射玻璃、导电玻璃等等。美国 LOF 公司制造热反射玻璃的设备，是将两片相叠的 3.6 m×3.0 m 大的平板玻璃垂直吊挂，在与玻璃垂直方向设置电子枪，使两片玻璃同时连续进行涂层。

② 溅射法 此方法是在含有惰性气体（Ar 等）于 $10^{-1}\sim10^{-2}$ Torr的低真空中，在电极之间产生辉光放电，借助因放电而离子化的惰性气体将从靶子撞击出的沉积物质涂于基体表面的方法。此方法近年来有很大的进展，不仅通常的直流溅射法，而且利用气体反应的反应溅射，利用绝缘物靶子的高频溅射法等基本技术也在研究。

采用真空涂层法时，用真空沉积法好还是用溅射法好，在选择上是相当麻烦的问题，因为每个装置都有其优缺点，只有按指定的目的，从各方面进行比较研究，才能决定。

溅射法在玻璃上的应用，例用 Au、In_2O_3 等薄膜制造导电玻璃，热反射玻璃或集成电路用的感光板等，这些都已经得到实际应用。

（2）应用表面处理的典型制品

在玻璃表面上进行各种涂层的制品范围颇广，这里就大量生产的典型制品加以叙述。

1）镜子 所谓镜子，是在玻璃上涂了对可见光波长范围的光充分反射的薄膜而制得的。作为提高反射率的手段，有使用金属膜和使用多层干涉膜的情况，但后者一般较贵，除少数外，都用金属膜。典型的金属膜的分光反射率如图所示；由图 5.2-68 可知，反射率高的金属，Ag 与 Al 最为典型，实际上也是用这两种金属涂膜较好。

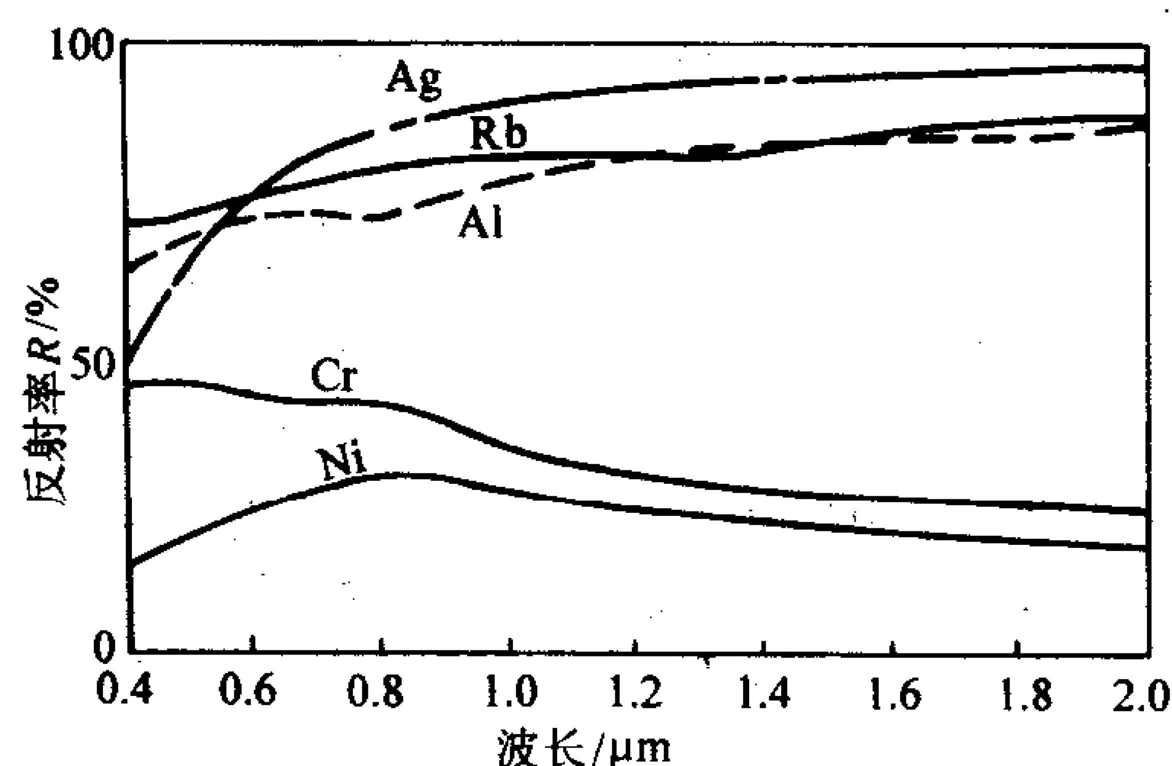


图 5.2-68 部分金属膜的分光反射率

一般用的平面镜，现在都使用 Ag 膜，如前所述，虽用非电镀法，但为了保护膜和节约 Ag，现在使用称作玻璃/Ag/Cu 的构造。汽车用的车厢内部的反射镜，用 Cr 的较多，汽车车厢外防护镜用 Al，都是采用真空沉积法进行大量生产。例如，汽车防护镜，有用称作玻璃/TiO_2/SiO_2/TiO_2 的三

层干涉膜的，反射率虽比 Al 膜低（50%~60%），但能通过控制膜厚形成美丽的颜色，这是用水解法制造的。使用金属膜的镜子，要从耐擦伤性、耐气候性等方面考虑，一般都做成内镜，而露出反射膜的所谓表面镜，也曾进行多种试验，但都只用于特殊的用途。除此之外，也在少量生产用 PbS 膜的镜子（黑镜）和按不同波长选择不同反射率的多层膜镜等等。镜子除通常的用途以外，用在建筑物内部装饰等方面已日益增多。

2）防止反射　为防止反射，可使用透明的、折射率不同的两种以上物质复合成一定厚度的多层干涉膜。但现阶段在平板玻璃方面还未商品化，照相机透镜与眼镜片是代表产品，普遍采用玻璃/低折射率层/高折射率层/低折射率层构造，其分光反射特性如图 5.2-69 所示。多层干涉膜所使用的物质，虽因制造厂家而不同，但都用真空沉积法。作为特殊例子，有用以二层高折射率膜，使其折射率沿其厚度方向逐渐变化的所谓不均匀膜的制品。

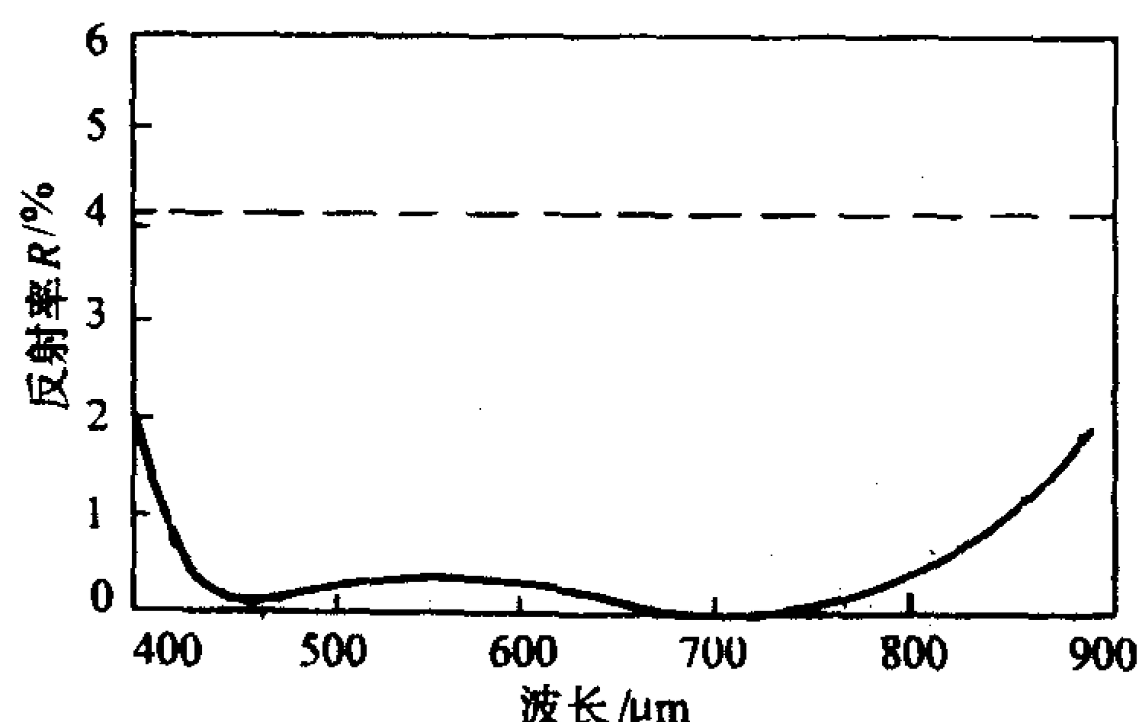


图 5.2-69　三层减反射薄膜反射率
注：膜层结构为 $MgF_2/ZrO_2/CeF_2$/玻璃

3）热反射玻璃　热反射玻璃有两类，即反射太阳能的和对远比太阳能发光体的温度低的钨丝灯油或高炉的辐射等的反射效率很好的玻璃。前者根据太阳能的分布，主要对从可见光谱区到近红外的辐射必须有效地反射，后者要求反射对 1 μm 左右的长波长的辐射，当然两者必须确保对可见光谱区都有一定透过率。

对太阳能反射的所谓热反射玻璃，是在以调节室内环境为目的的情况下诞生的，但是实际上几乎都是为建筑物外观增加美观才去选购的。石油危机以后，则转而从节省能源的观点出发，引起对这种玻璃的重视。

这种玻璃，表面涂上具有所要求的特性的膜；从制品形态看，有用单层玻璃膜面暴露于大气中的类型和夹层、双层中空玻璃等复合形态，膜面并不露出在表面上的类型两种。用单片时因在严酷的环境中经受风吹雨打，所以必须有耐擦伤性、耐药品性、耐气候性等等，因此使用氧化物或含有贵金属胶体的复合氧化物。中空玻璃对上述要求不高，所以一般用对红外线辐射反射率高的金属膜（Au、Cu、Ag、Cr、Ni等）。涂层方法，前者可用水解法、热喷涂法、电浮法等，后者可用非电解镀膜法、真空沉积法、溅射法等。

这种玻璃主要用作高层建筑物的窗玻璃，但也可用于室内装饰、窗间墙或汽车的后窗玻璃（用上述的 CVD 单面涂层法）。

隔断来自低温发热体，即钨丝电灯或接近常温的物体的辐射，而且对可见光范围能透射，可同样用下述的导电玻璃所用的 SnO_2、In_2O_3 膜。这些氧化物膜对可见光范围是充分透明的，若混入适量的掺杂剂，以增加其导电电子，则在红外线、微米附近比较长的波长射线的反射率增大，这种玻璃可用于放映机用灯的吸热或高炉窥视窗等，在太阳能利用装置中用作部件材料的可能性正引起重视。

4）导电玻璃　含有过渡金属氧化物组成的玻璃，具有相当的导电性，但对低电阻而又透明的玻璃则只有用表面处理的方法才能制得。已研究过 SnO_2、In_2O_3、CdO 等导电膜，也有 Au 薄膜的玻璃。最近，根据报道 LaB_6、钨青铜等薄膜具有良好的导电性，但在实际应用中；主要还是用 SnO_2、In_2O_3、Au。用氧化物时，为了提高导电性，可添加掺杂剂，对 SnO_2 添加 Sb、F 为主，对 In_2O_3 添加 Sn 为主。部分导电膜的特性列于表 5.2-28 中。从导电性方面看，用 Au 较好，但因为是金属膜，在可见光部分的透射率这点上，就不如氧化物半导体。

表 5.2-28　部分导电膜特性

膜层材料	表面电阻 /（Ω/□）	膜层厚度 /μm	电阻率 /Ω·cm	镀膜方法
$SnO_2$①	55	0.2	11×10^{-4}	热喷雾
$In_2O_3$①	70	0.1	7×10^{-4}	真空沉积
Au	5	0.018	9×10^{-6}	真空沉积

① 添加掺杂剂。

过去导电玻璃大部分用作发热元件，因此从耐热性考虑，基板玻璃曾用硼硅酸盐玻璃。近来，为了使窗玻璃具有防止模糊、防结冰的性能，用导电玻璃成了一个重要选择，在车辆、飞机、冷冻橱窗等方面已实际应用。更新的用途是电子设备方面，特别是显示装置（显像）的电极板的应用正被重视起来。这种制品的涂层方法随其应用目的，可选用真空沉积、溅射法、热喷雾法等，工艺过程间的优缺点列于表 5.2-29。

表 5.2-29　导电玻璃制备工艺比较

因素	喷雾法	直流溅射法	射频溅射法	真空沉积法	CVD	非电镀法
透明性－电阻	普通	良	良	大体良好	普通	稍差
膜层均匀性	稍差	良	良	良	普通	稍差
再现性	稍差	良	良	大体良好	大体良好	稍差
平滑性	普通	良	良	良	良	普通
基板温度	高	中	低	中低	中	常温
大面积	可以	可以	稍困难	可以	困难	容易
非平面	可以	稍困难	稍困难	稍困难	稍困难	容易
设备费	稍小	大	大	中	稍小	小
工艺过程费用	小	中	大	中	中	小
材料费	大	小	小	中	中	大
对公害	要求措施	不需要	不需要	不需要	要考虑	要求措施

5）集成电路用感光板　最近引人重视的制品则是集成电路制造工业谱线图用面层。它是在薄而平的玻璃上涂着薄膜的感光板。过去用过在玻璃板上涂照相乳剂的所谓软面层，但为了线图的精密度和改善感光板的耐久性，前面所述的所谓硬面层已普遍使用。膜的种类有用容易粘贴面层的半透明氧化物（Cr、Fe 等氧化物）的，也有用 Co 等金属膜的。这种玻璃必须满足精密的谱线图的形成要求，因此基板玻璃的平整度不必说了，就是对裂纹、膜的缺陷要求也很严格。

6.4　玻璃的强化

玻璃的强化处理是为了提高玻璃的实际强度而在表面形成压应力层的方法。

除了特殊情况外，玻璃的破裂都是从表面开始，由于外力作用于玻璃表面上所出现的张应力超过玻璃的抗张强度而引起的。但是玻璃的实际强度一般不超过理论强度 1/100 的

数量级，这是因为在玻璃表面的称做 Grifith 裂纹的微小伤痕处呈现应力集中而造成断裂起点的缘故。因此，去除这种伤痕，就能提高玻璃的强度。但实际上的强化方法则是采用在表面上造成压应力层，以抵消由于外力而产生的张应力的方法。

图 5.2-70 所示的是未经处理的玻璃与强化玻璃的断面方向的应力分布以及受到弯曲负荷后的应力分布的变化。加上弯曲负荷时，未经处理的玻璃，受弯曲的表面就产生张应力，相反，强化玻璃则先是弯曲表面的压应力逐渐减少，然后再变为张应力，因而能承受较大的外力。

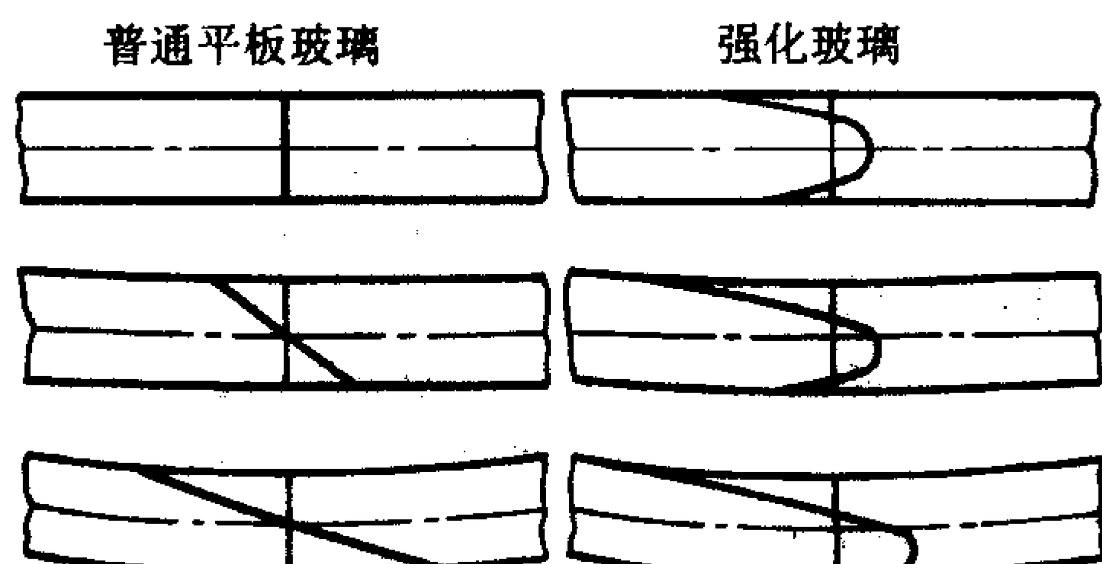


图 5.2-70 受到弯曲负荷的普通平板玻璃与强化玻璃的应力分布

6.4.1 物理强化

物理强化（或热强化）是将高温的玻璃急速冷却到常温状态，使在玻璃的厚度方向产生残余应力，在表面形成压应力的方法。在生产实践中，物理强化一般多用空气喷吹的风冷强化方法。

(1) 风冷强化原理

这里就平板玻璃的风冷强化的物理强化原理加以说明。预先将加热炉加热到炉温，将室温下的平板玻璃送入炉中，玻璃板的温度就逐渐接近炉温，在温度上升过程中，玻璃板表面温度比内部温度高，这时玻璃板产生的应力，表面为压应力，内部为张应力。

假定玻璃板整体达到炉温后，便进入冷却阶段，将玻璃板从炉内取出，用空气喷吹板的两面，进行冷却，则最初表面降温比内部快，热应力表面为张应力，内部为压应力。但当时玻璃接近软化点的高温状态，热应力在极短时间内就松弛，尽管表面与内部存在温差 $\Delta\theta$，仍然是无应力的状态。

如果冷却速率保持一定，而温差也一定，则玻璃在无应力状态下降温，最后到达室温，温差 $\Delta\theta = 0$ 时，由高温时温差引起的那份松弛了的热应力，只是改变符号，而玻璃板的表面存在压应力，内部存在张应力。

下面进行一些定量的探讨。将高温下的玻璃急速冷却时，假设玻璃冷却初期的放热量 Q 一定，则从解玻璃板的热传导方程式，可得玻璃表面与中心部分的温差 $\Delta\theta$ 近似值如下：

$$\Delta\theta \approx \frac{DQ}{8k}\left(1-\frac{8}{\pi}e^{-\frac{4\pi^2 k}{\rho D^2}t}\right) \qquad (5.1\text{-}55)$$

式中，D 为玻璃板厚度，m；Q 为放热量，kJ/m^2；k 为热导率；ρ 为密度，kg/m^3；t 为时间，h。

若时间 t 很大时，则最大温差 $\Delta\theta_{max}$ 为

$$\Delta\theta_{max} = DQ/8k \qquad (5.2\text{-}56)$$

一般解的衰减时常数 $\tau = C\rho D^2/4\pi^2 k$，经过相应时间后的玻璃板平均温度为

$$\theta = \theta_t - \frac{Q}{C\rho D}\tau = \theta_t - \frac{C\rho D^2}{4\pi^2 k} = \theta_t - \frac{2}{\pi^2}(\Delta\theta)_{max} \quad (5.2\text{-}57)$$

式中，θ_t 为 $t=0$ 时的玻璃板的均匀温度，℃；C 为比热容，kJ/（kg·℃）。

式（5.2-55）右第二项在可忽略范围的时间内，玻璃不残留黏弹性应力，而且以后如在玻璃的转变温度下，也不产生应力变化的松弛现象，则常温下产生的残余应力为

$$F = \frac{\alpha E}{1-\sigma}\frac{2}{3}(\Delta\theta)_{max} \qquad (5.2\text{-}58)$$

式中，α 为热膨胀系数；E 为弹性模量；σ 为泊松比。

上述应力松弛时间很小，且在以后的冷却阶段，温度梯度不发生变化的条件下才成立，因此，随时间的变化并不包括在内。

但实际中，玻璃的温度梯度是随时间变化的，而且应力松弛是与温度、时间及应力值之间有依存关系的复杂现象，为了更精确地记录强化处理随时间的变化，必须对温度梯度和松弛现象随时间的依存力学现象的黏弹性应力进行剖析，已有Schwarzl和Staverman、Morland和Lee、Muki和Sternberg、Lee和Rogers等人的研究。

(2) 风冷强化中的加热、冷却

1) 影响残余应力的加热、冷却的效果　由式（5.2-57）和式（5.2-58）能了解玻璃板的残余应力同冷却过程表面与内部之间的温差有关，Gardon注意到转变温度 T_g 根据冷却速度而变化的事实，认为 T_g 等于由玻璃结构状态所决定的假想温度 τ

$$\tau(x) = 537 + 22.5\lg\frac{\partial T(x)}{\partial t}\ (℃) \qquad (5.2\text{-}59)$$

同时用 τ 计算初始温度和冷却速度同残余应力间的关系。

2) 加热　平板玻璃强化时，保持玻璃垂直用金属制的夹具，如图 5.2-71 所示。夹具做得在玻璃板两表面方向和与表面方向垂直的前进方向都有转动的自由度，并且转轴也能自由旋转。

玻璃板快速而均匀加热最为理想，不均匀加热会在板面方面产生应力分布，存在危险的张应力；这是强度降低的原因。快速加热是防止因加热时间拖长造成玻璃板软化变形的有效措施。工业用强化炉，炉温比给定的玻璃板应加热的温度要高一些。控制玻璃板温度可采用调节玻璃进入炉中的时间，规定取出玻璃的温度的方法来达到。

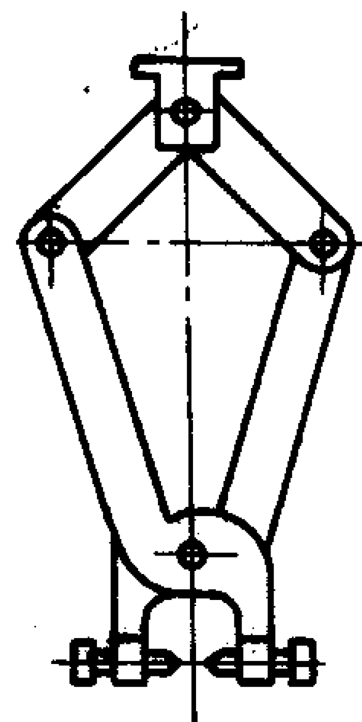


图 5.2-71 玻璃夹具

板的弯曲和变形，往往是由于不均匀加热、过热、夹具用得不当以及板重与夹具数量不相称等原因造成的。

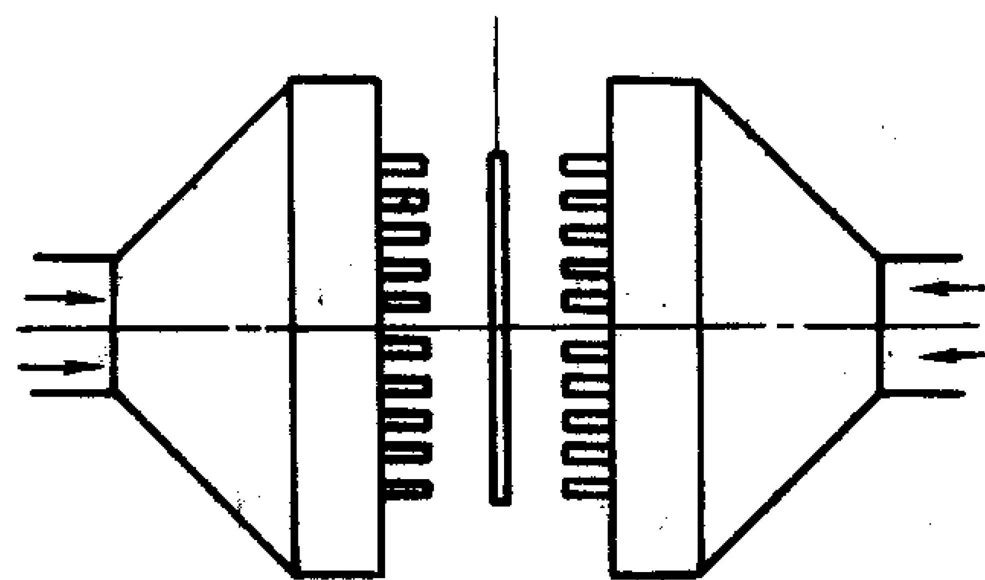


图 5.2-72 风冷喷嘴

3) 冷却　玻璃的冷却，一般用设在与板的两面垂直方向的许多喷嘴喷吹空气。喷嘴如图 5.2-72 所示，用 1/2 in 的

管子，以1～2 in的间隔排成许多风嘴管，为了使冷却均匀，将风嘴管做成能以1 r/s、1 in间距的偏心运动。

设风嘴管中的压力为 Pkg/cm²，则空气喷嘴的流速为

$$P=0.5\zeta\rho v^2/g \qquad (5.2\text{-}60)$$

式中，ρ 为空气密度，kg/m³；ζ 为喷嘴出口的压头损失系数（=1.5）；v 为流速，(m/s)；g 为重力加速度（9.8m/s²）。

$$\text{风量 } H=N\,S\,V \qquad (5.2\text{-}61)$$

式中，N 为喷嘴总数；S 为喷嘴断面积，m²。

根据计算，喷嘴和玻璃间距离同空气流速的关系如图5.3-73所示，喷嘴和玻璃间距离同强化度的关系如图5.2-74所示。

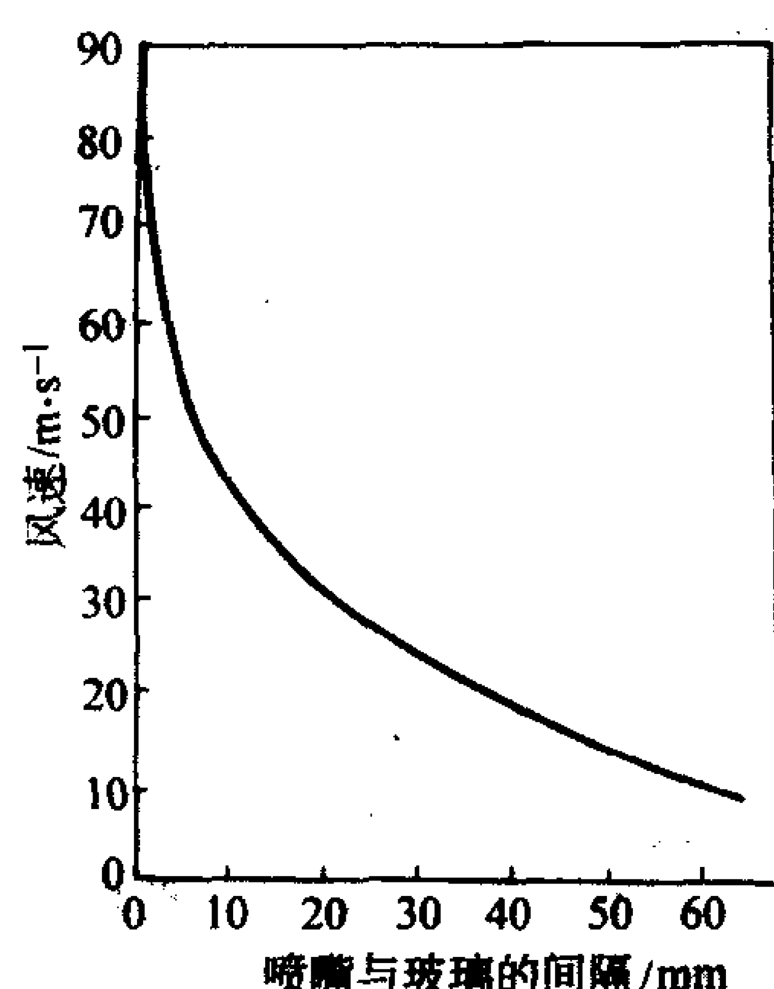


图5.2-73 喷嘴和玻璃间距离同空气流速的关系

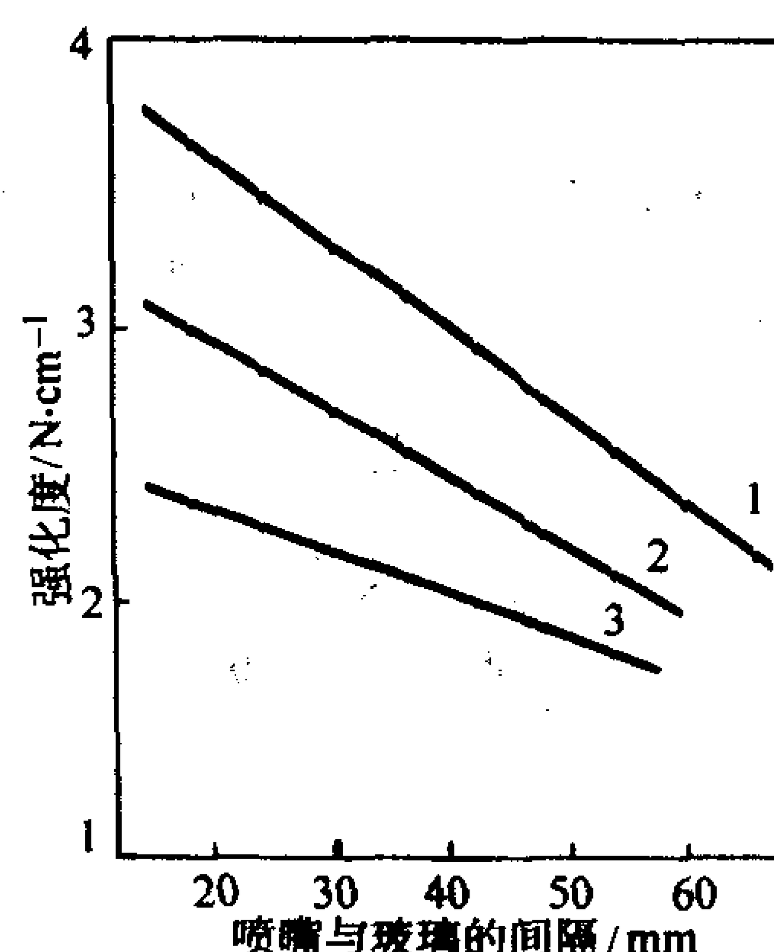


图5.2-74 喷嘴和玻璃间距离对风压和强化度的影响
1—20 mmHg；2—10 mmHg；3—5 mmHg

对打孔的预处理，提出的注意事项如下：

① 孔径必须不小于玻璃板厚；
② 打的孔数多时，孔的间距必须为板厚的2倍以上；
③ 边部的孔，要使孔与边部的距离大于板厚；
④ 角部的孔，距角应为板厚的6.5倍以上。

(3) 各种强化技术

最近，根据用途要求已发明了各种强化技术。

1) 弯形强化　像汽车风挡玻璃那样弯形的强化玻璃，其强化工艺是用模型靠自重或冲压，进行热弯，当弯到所要的曲面后，再急速冷却处理。

自重弯曲是将平板玻璃置于特定设计的模型上，玻璃板在加热炉中靠自重而弯曲。模型，特别是与玻璃接触的框架的热容量尽可能小，有必要选用受热不变形的材质。

对于模压弯曲，从加热炉中取出的玻璃，用模型冲压并迅速使玻璃离开模型，然后进入冷却。模型用导热性小的材料制作。

2) 区域强化　区域强化是当强化玻璃破碎时，为了确保视野，控制局部的强化程度，避免该部分碎成小片。

区域强化的原理如下：假设玻璃板上要强化的部分为A，不强化的部分为B，B不像A加热到接近软化点，而是使之上升到退火下限温度（应变点）以上一些。在冷却时，B也不像A那样急冷，当A的平均温度等于B的温度时，B才开始冷却，后即缓慢地冷却到室温，这时A部分实质上与强化玻璃没有差异，而B部分并没有进行强化。

实际上，区域钢化技术往往是用靠调节冷却效果以降低局部的强化程度来达到，也就是一方面在喷嘴与玻璃间局部设置铁丝网，一方面靠调节喷嘴的距离、风压，以降弱冷却效果。

3) 水平强化　用辊道或气流将玻璃保持在水平状态，使之通过加热炉的水平强化法的专利。辊道输送，在加热炉的出口，必须用特殊的辊道或压模进行弯形强化，而用气流方式时，加热气体是由有吸孔的金属或耐火材料制的炉子喷出，使玻璃保持水平方向通过加热炉。玻璃的加热靠上部的辐射热和下部的高温气流进行，在炉中通过时，沿着框架弯曲成所要求的曲面。

4) 液冷强化　前面已阐述过强化玻璃的残余应力取决于玻璃表面与中心部分的温度差；为了使薄板玻璃也像厚板玻璃那样形成同样的残余应力，冷却能力必须比厚板玻璃大。

使薄板玻璃产生强而均匀的残余应力的方法，是将加热到高温的玻璃，接触热容量大的低温液体。可以用有机硅树脂或硅油为冷却剂对薄板玻璃强化处理。

6.4.2 化学强化

1) 化学强化的分类　除了上述物理强化外，使玻璃强度增加的方法还有化学强化。化学强化的基本原理是用改变玻璃表面的组成来提高玻璃的强度，已有：①表面脱碱；②涂覆热膨胀系数小的玻璃；③碱金属离子交换等方法。一般称为化学强化的往往是意味着用离子交换的强化处理，这里就碱金属离子交换说明如下：

离子交换法可分为两大类：①高温型离子交换；②低温型离子交换。

2) 高温型离子交换　高温型离子交换是在转变温度以上的高温下进行离子交换，经如此离子交换，改变了玻璃表面的组成结构，在玻璃表面上形成一层热膨胀系数小的物体，高温型离子交换有代表性的方法为含有 Na_2O 或 K_2O 的玻璃，在转变温度以上，软化点以下温度范围，使之与Li熔盐接触，使 Na^+ 或 K^+（玻璃）↔ Li（熔盐）进行交换。这时，由于玻璃在转变温度以上，产生的应力（张应力）被松弛，成为无应力的状态，但冷却到室温时，因表面层的Li玻璃与内部Na（或K）玻璃的膨胀系数有差异，表面为残余压应力，内部为张应力。

另外，如玻璃中同时含有 Al_2O_3，TiO_2，则在离子交换中生成热膨胀系数非常小的β-锂辉石的结晶，冷却后的玻璃表面能产生非常强的压应力。

3) 低温型离子交换　从实际情况看，用低温型离子交换是现有化学强化中较好的方法。低温型离子交换的基本方法是在不超过转变温度的范围内，使玻璃与离子半径比玻璃中的碱还大的熔融碱盐接触，例如让 Li^+（玻璃）↔ Na^+（熔盐），Na^+（玻璃）↔ K^+（熔盐）进行交换。这时，由于碱离子占有的容积的差别，在玻璃表面层产生压应力，冷却后残留在玻璃表面层上。

关于低温型离子交换，已经作过一些定量的研究。认为大离子侵入所生成的压应力与侵入的离子数量成正比。

图5.2-75是化学强化玻璃与物理强化玻璃有代表性的应力分布比较。化学强化玻璃最表面层有很强的压应力，压

应力层的厚度很薄，与其平衡的内部的张应力很小。因此，化学强化玻璃的某部位，当内部张应力层达到破坏时，不像物理强化玻璃那样碎成小片。

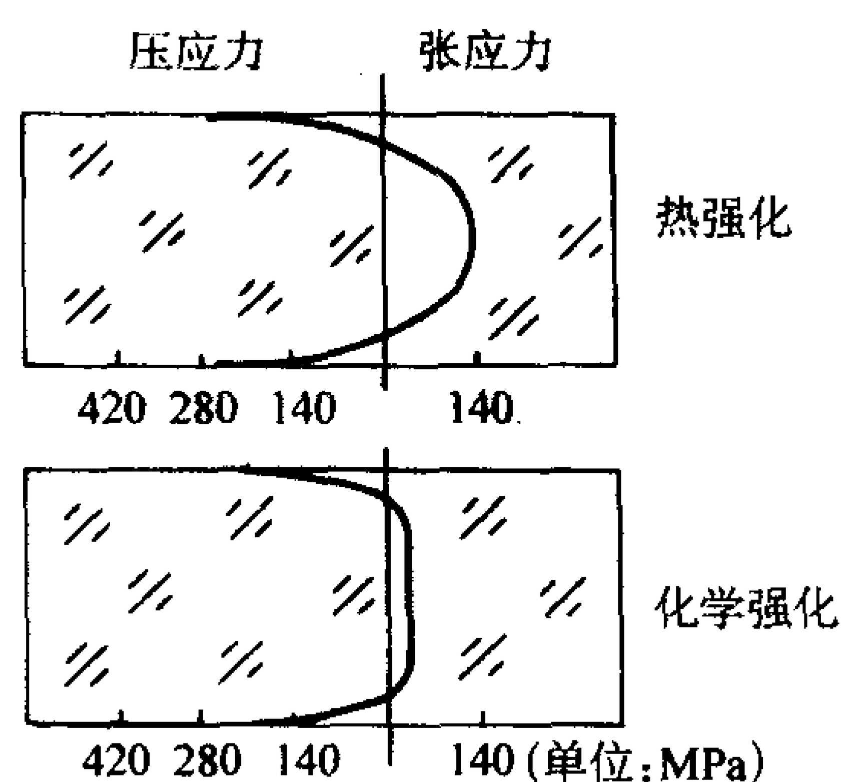


图 5.2-75 化学强化玻璃与热强化玻璃的应力分布

4）组成的影响　通过离子交换而进行的化学强化，玻璃组成比工艺条件的变化对玻璃强度的影响更大。

已经判明，同普通钠钙硅酸盐玻璃相比，含 Al_2O_3 多的铝硅酸盐玻璃化学强化结果，有较强、较厚的压应力层。采用表面应力仪，化学强化的钠钙硅酸盐玻璃的压应力层，最外表面压应力为 7 000 ~ 10 000nm/cm，应力层厚为 30 ~ 40μm，相对的铝硅酸盐玻璃最外表层的应力强度在15 000 nm/cm 以上，应力层厚度达 150μm。重要的是存在这样的压应力层，即使玻璃表面因磨擦而受伤了，玻璃仍能保持高的强度。

5）化学强化处理方法　化学强化处理是将玻璃制品浸在加热熔化了的碱盐（如硫酸盐、硝酸盐）中，要保持数小时甚至十几小时。玻璃的夹持可用与物理强化时同样的金属挂钩或合适的金属制的筐。另外，也已有用含碱的高岭土浸混成胶体状物，涂于玻璃上以代替熔盐，再进行加热的方法。

化学强化（特别是低温型离子交换）没有像物理强化的软化变形和所谓弯翘的缺点，适用于薄平板玻璃、厚度不同形状复杂的玻璃制品的增强，但通常钠钙硅酸盐组成的玻璃压应力层薄，受伤后强度也容易降低。

化学强化改良型有 $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+$ 二阶段离子交换法，高温型离子交换法与低温型离子交换法的组合，化学强化与物理强化的组合，或外加电势促进离子交换等方法。

6.5 热加工

6.5.1 喷灯

对玻璃进行切割、熔断、密封、连接等的二次加工，是利用玻璃在高温下，黏度降低而且黏度随着温度变化而比较缓慢地变化特点进行的。

为使玻璃软化而进行的加热，常常使用燃气喷灯。加热程度强弱通过可燃气体（城市煤气、液化石油气、天然气、氢气等）与空气或氧气进行混合来实现。燃气、空气或氧的供应量要能单独地调节。有在喷灯前端进行混合的，也有混合后送入喷灯的。火焰的形状有细而锐利的谷穗状，也有谷穗焰横向地并列一排的形状，有大而软的火焰，也有从一个宽面一齐喷出的火焰等，根据使用目的多种多样。喷灯的形状和大小也是种类很多。图 5.2-76 为手提式前端混合形和固定式喷灯的示意图。

6.5.2 手工操作的加工

1）管的切割　沿着要切割的位置，用锉刀或金刚石将玻璃划成伤痕，再将大约 5 mm 的玻璃棒的一端加热到软化，压到伤痕上，就产生龟裂，这样反复操作，龟裂就沿着管子的圆周扩展，管子就断开了。

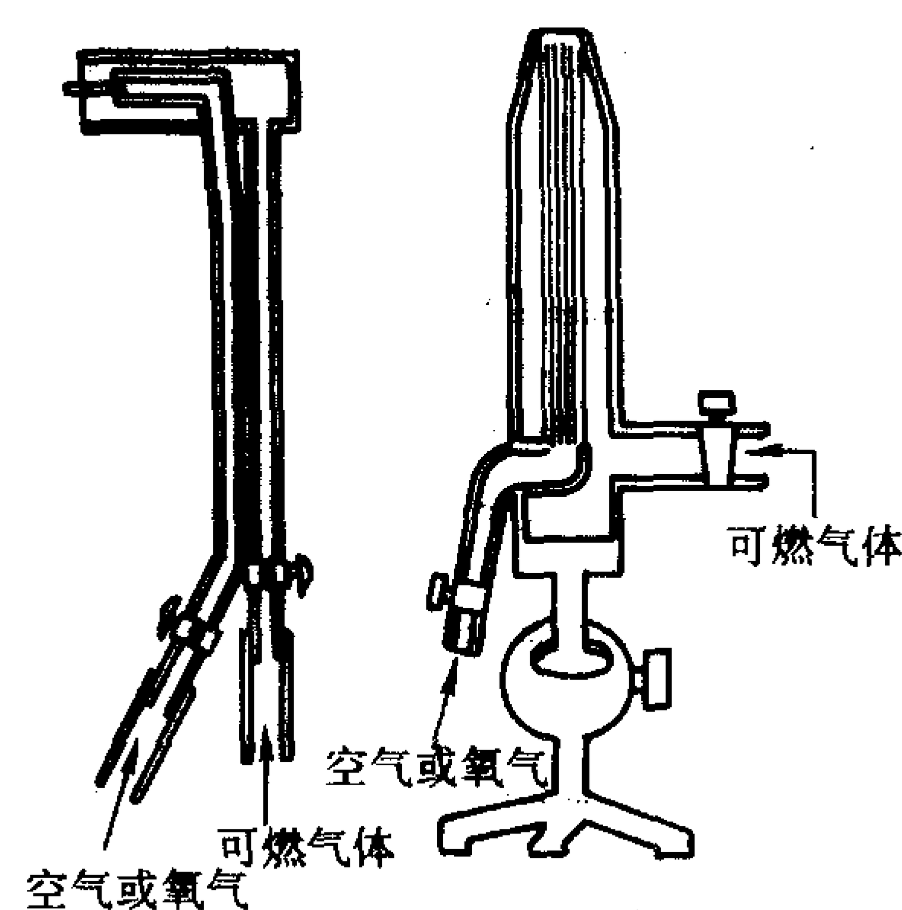


图 5.2-76 煤气喷灯图例

2）管端的熔封（图 5.2-77）　将要熔封的部位加热、软化，从两端拉伸而变细，再使变细了的部分软化，拉伸而脱离，同时也就封住了。将伸出部分加热，利用玻璃本身的表面张力的收缩而整形。

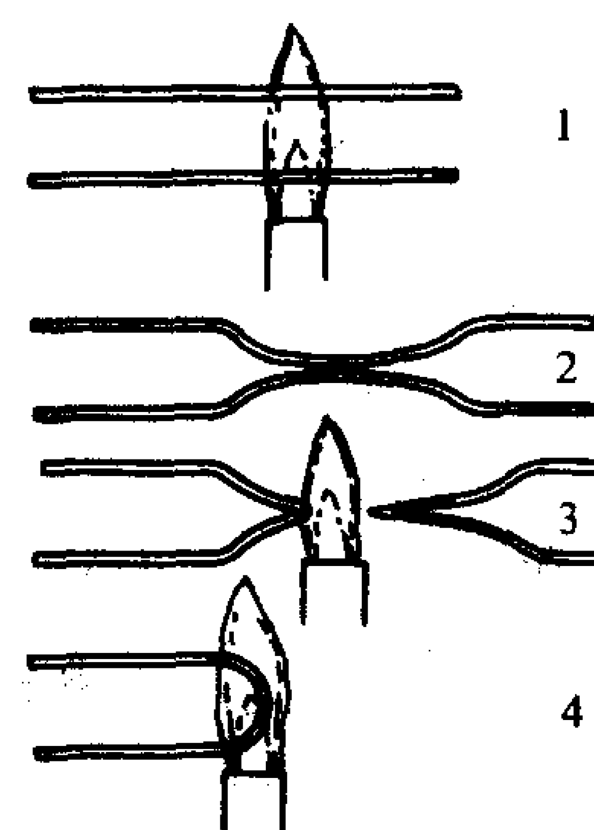


图 5.2-77 管的熔封过程

3）同径管的熔接（图 5.2-78）　将管的一端熔封住，对另一根管的一端加工成可套上橡皮管的形状。要连接的两根管的端部同时加热而软化，对接上。一面向橡皮管内吹气，管子保持适当的内压，一面在对接部位加热，利用玻璃的表面张力、玻璃的自重、内压三者之间的平衡便加工成平整的形状。也可用软木塞、橡皮塞来塞紧一端以替代端部的熔封。大多数熔封操作都要吹气。对于复杂形状管的熔接加工，必须在每个阶段经常吹气，以保持内压的封闭状态，分段进行操作。

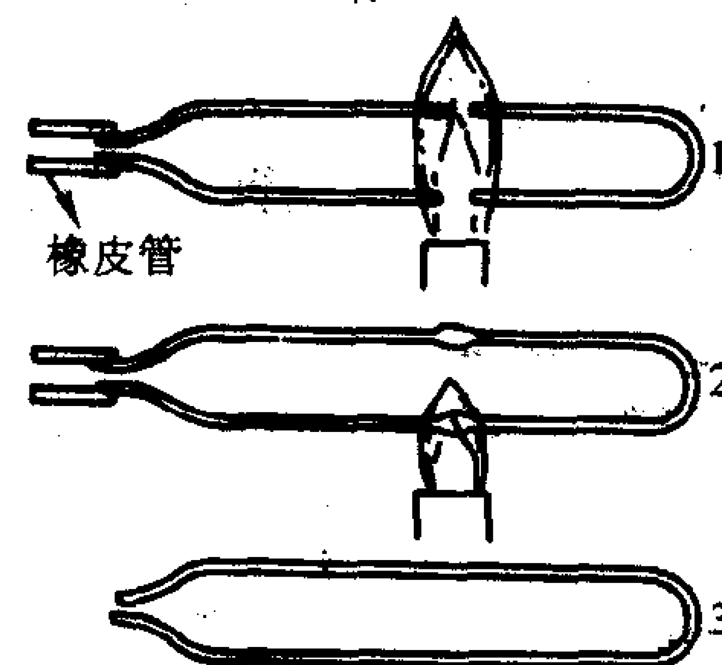


图 5.2-78 同径管的熔接

4）管端、管壁、器壁上的开孔　要开孔的部位用锐利的火焰加热、软化、吹气使之鼓胀，让鼓胀部位的直径接近所需的孔径，鼓胀部位再软化，使其膨胀到壁很薄，吹破或用工具弄破，加热破裂面；软化而平整（图 5.2-79）。

开极小的孔时，用喷灯加热钢针刺压在玻璃上，以弄破玻璃壁（图 5.2-80）。

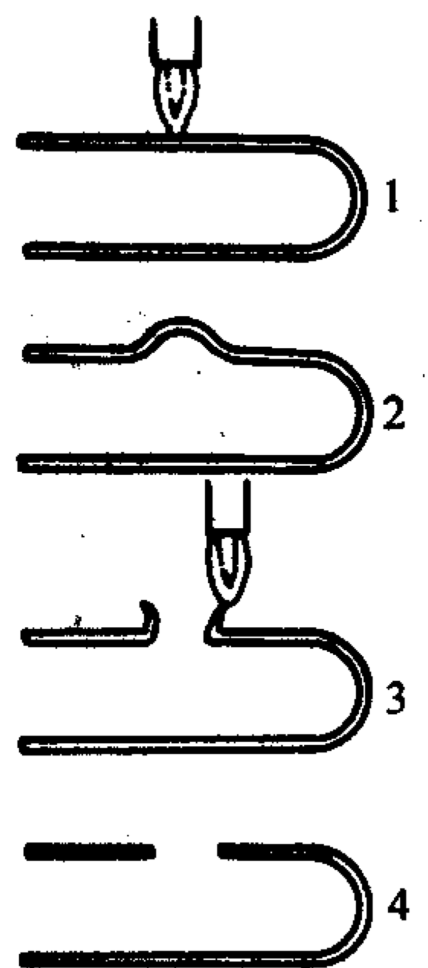


图 5.2-79 器壁上开孔

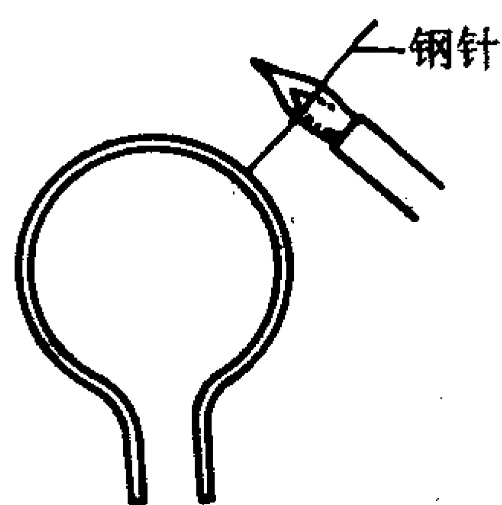


图 5.2-80 器壁上开小孔

5）异径管的熔接（图 5.2-81） 将粗的玻璃管的一端加热；拉伸到与另一管的直径相同时切下，在该部位将两根管熔接。

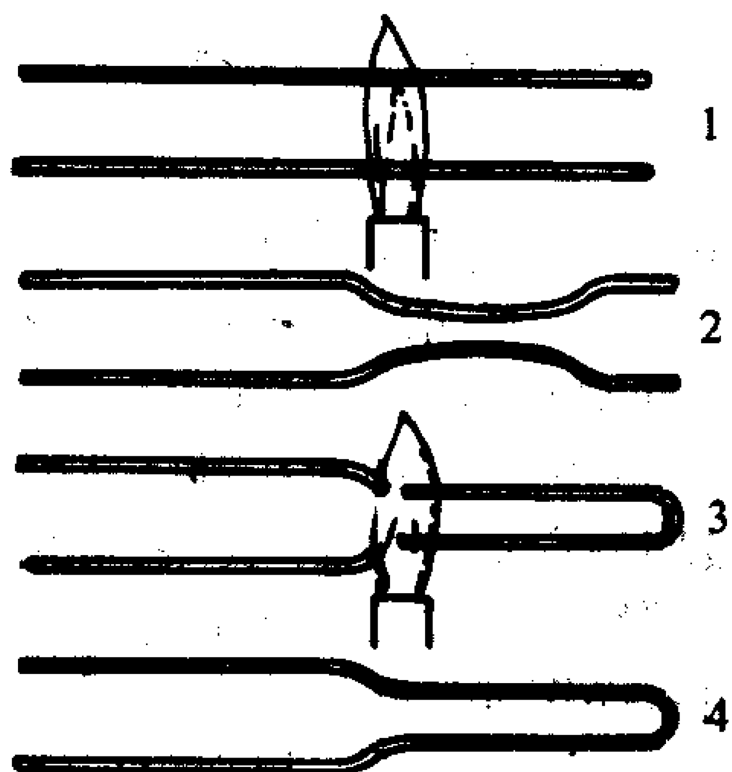


图 5.2-81 异径管的熔接

6）形成支管（图 5.2-82） 在管壁的一面开一个与另一管径相近的孔洞，该孔与另一管的一端同时加热，压紧连接后，边吹气、边整形。

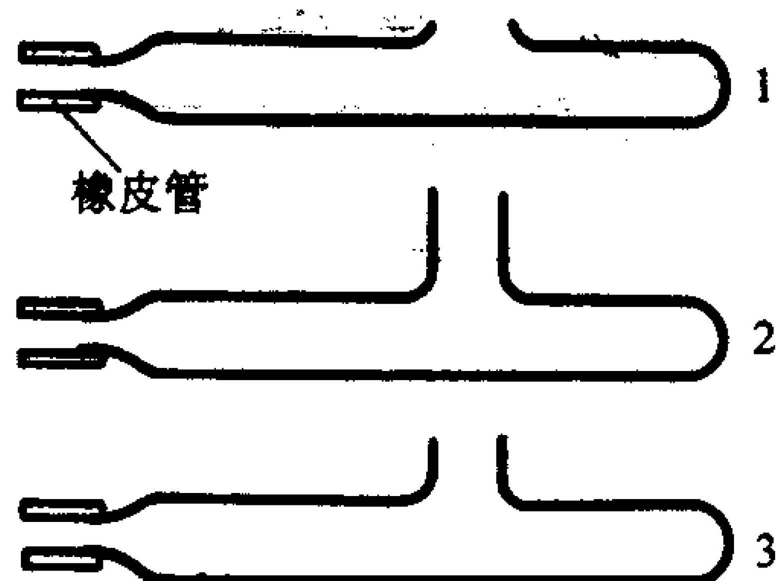


图 5.2-82 形成支管

7）管的弯曲（图 5.2-83） 将管子要弯的部位加热、软化然后弯曲。这时内侧的管壁收缩，并且起绉，因而要边加热、吹气、边整形。大玻璃管必须用比管径大 2～3 倍的宽火焰。

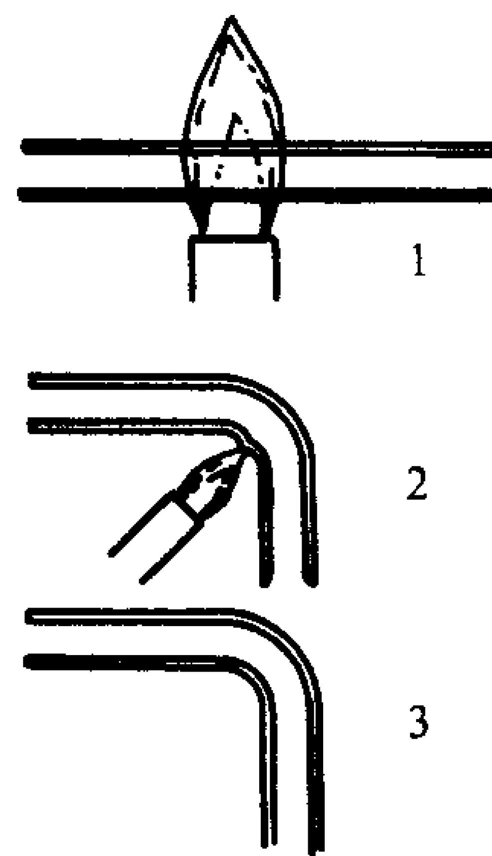


图 5.2-83 管的弯曲

8）管上鼓泡（图 5.2-84） 在管子封接端部或中间鼓泡，是将该部分加热，利用玻璃的表面张力和挤压管子两端的操作，使管壁增厚后，再加热，一软化就吹气，使之形成泡状。

9）夹装封接 夹装封接有各种方法，图 5.2-85 所示为其中一例。

以上所有操作，是同一个玻璃品种的两个玻璃部件的互相熔接，如是热膨胀系数不很接近的两种玻璃组合，则冷却后就有破裂的危险。另外，在加热操作中和作业终了后，因玻璃中温度不均匀，或因热冲击而产生大的应力，应注意防止破损发生。这就要靠退火操作来达到。如是小型加工件，则用比较大而宽的火焰就可以退火。大型制品，必须放到电炉或煤气炉中退火。

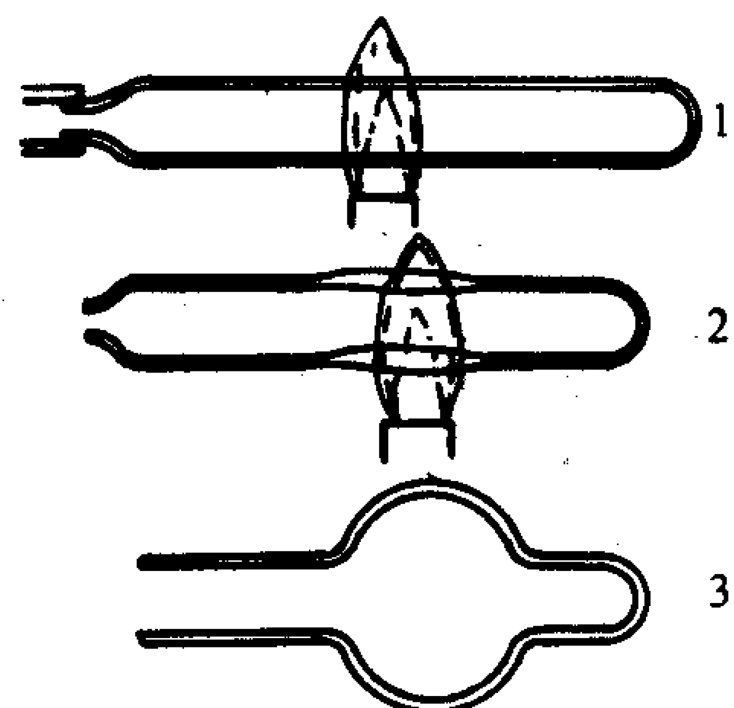


图 5.2-84 管上鼓泡

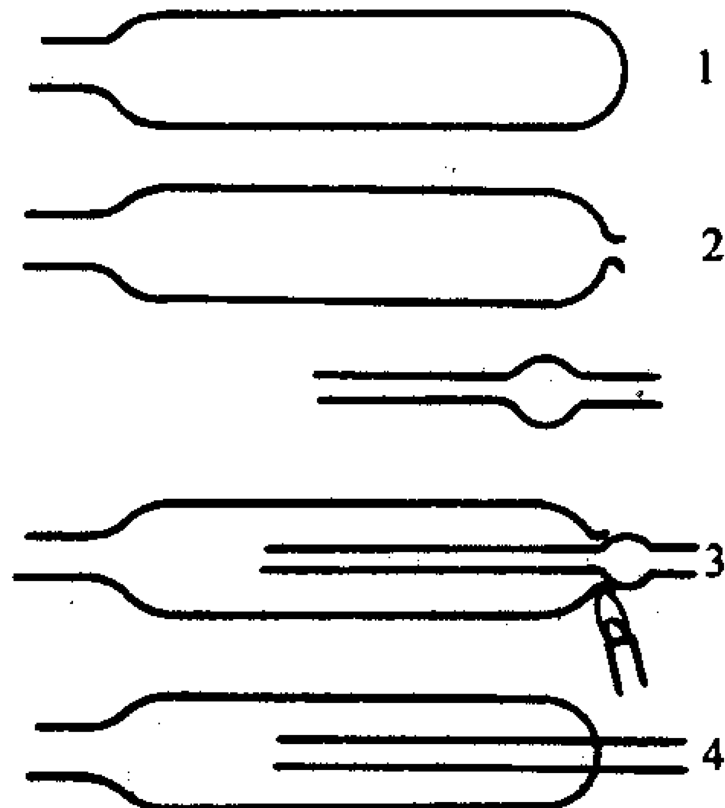


图 5.2-85 夹装封接的例子

10）玻璃加工车床 加工大型玻璃管时，必须沿着圆周均匀加热，使之软化。这对手工操作来说是困难的。将玻璃管横向或纵向位置的两端夹住使之旋转，在加热部位用多头喷灯进行全圆周加热的装置，就是玻璃加工车床。加工车床是将旋转的开启、停止、吹气、火焰调节、停火等动作组合

起来进行加工。加工后的退火也可用喷灯在车床上进行。

6.5.3 机械加工

电灯、放电管、电真空管工业、制药工业等以玻璃管作为材料加工成的制品和容器，所用的自动加工机械种类很多，往往多是设计成高速度、高效率的。

1）玻璃管切割机　向管子的四周用细锐的火焰加热、软化从而切断；或在局部加热的部分，用冷的物件压上，便产生龟裂从而切断。玻璃管切割机用于日光灯玻璃管的切割，还有真空管、阴极射线管封接部（微型管芯柱）材料的切割。

2）扁形芯柱制作机　将玻璃管的一端扩口后切下，将切下的一端夹一下使其变扁，插入导线后再将玻璃软化，在夹扁处与导线进行气密封接即成。

3）安瓿机（图 5.2-86）　封住管的一端，将口部拉伸，经过称为拉丝的工序成形头部。

4）电子管外壳吹制机　芯管一装入，就将一端封住，用模来吹制整形，经切割就制成小型真空管外壳。

5）微型管芯柱制作机　在金属模中安放导线和玻璃管，将玻璃急剧加热，软化后进行模压就制成微型管芯柱。

6）封接机图（5.2-87）　机是将外壳和芯柱进行封接的设备。适用于的能够灯泡、日光灯、小型真空管、阴极射线管等的制造。

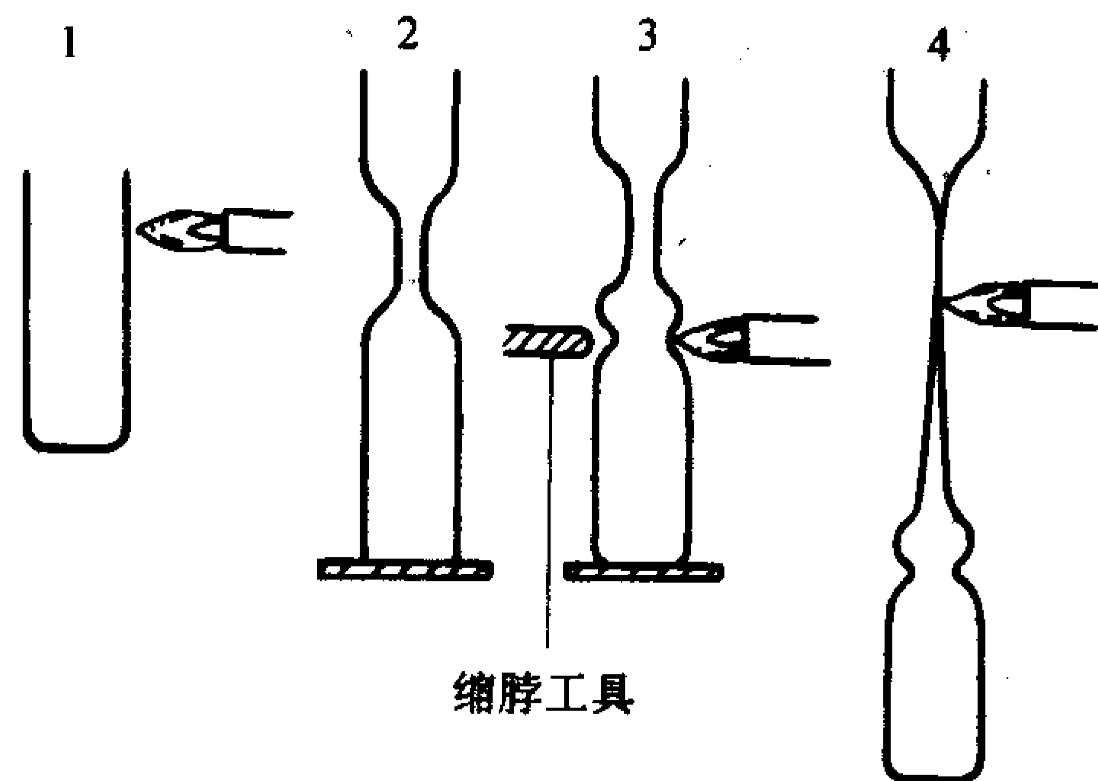


图 5.2-86　安瓿制造工艺

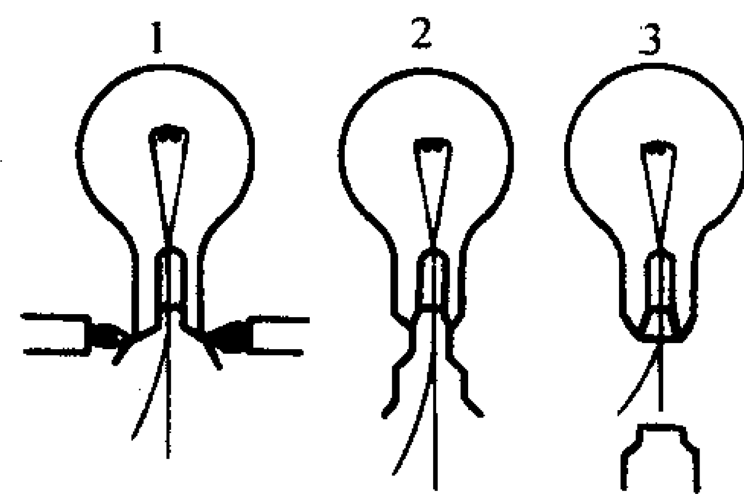


图 5.2-87　灯泡的封接工序

7）弯管机　弯管机用于环形日光灯的制造。首先制成直管日光灯，再将直管日光灯竖摆在电炉中，使玻璃软化，然后迅速地在滚筒上卷缠，便成为环形。

6.5.4 用喷灯以外热源的加工

玻璃细管中封入极小型的二极管，可使用电热法。有一方法是使玻璃含氧化铁，使之很容易吸收从电热丝发出的红外线，这样便可迅速封接；制造半导体元件用的气密焊接是将玻璃粉装在金属部件上，放入电炉中，玻璃烧结，即成为气密封接。

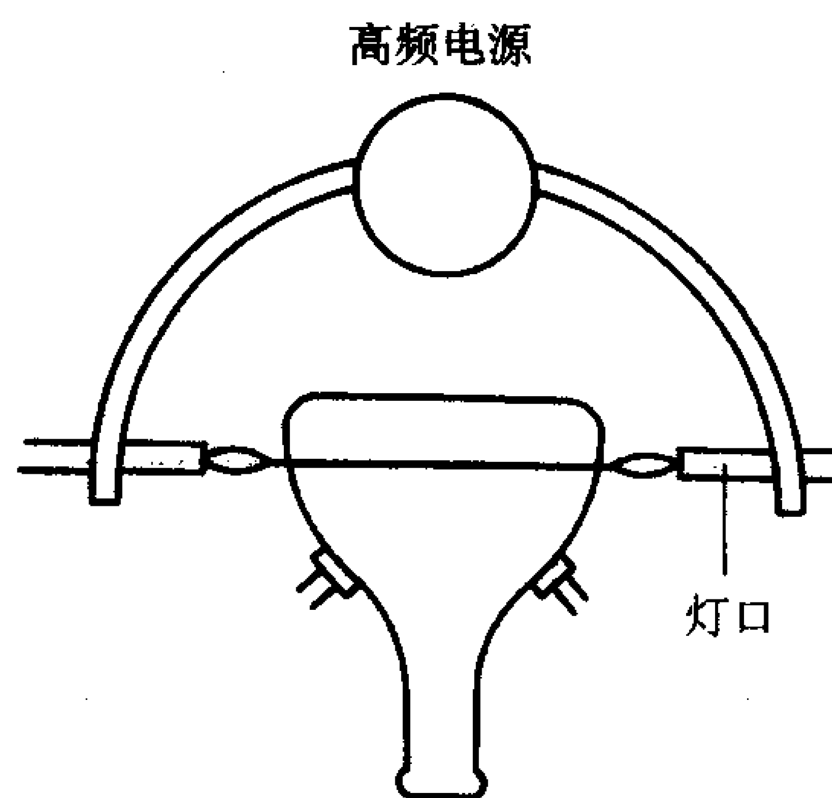


图 5.2-88　配合高频加热的显像管封接

电视用的显像管屏面玻璃与锥体玻璃的封接，喷灯与高频加热是一起使用的（图 5.2-88）。开始用喷灯加热封接部位被加热的玻璃电阻降低，而喷灯的火焰含有热电离气体离子，具有导电性，只要喷灯之间加上电压，封接部位就通过电流，利用焦耳热，温度高的部位就更快地局部升温，可封接成所需形状。

编写：马眷荣（中国建筑材料研究院）
高祀建（中国建筑材料研究院）
朱永昌（中国建筑材料研究院）
黄幼榕（中国建筑材料研究院）
祖成奎（中国建筑材料研究院）
陈　江（中国建筑材料研究院）

第3章 玻璃品种

1 平板玻璃

平板玻璃具有采光、透光、遮挡、隔热、隔声、防护和装饰等功能，可直接用于建筑物，也可以通过表面处理、本体着色、磨光、增强、复合、施釉等手段制成具有特殊功能和色彩的深加工玻璃制品。

1.1 生产方法

平板玻璃的生产方法有浮法、有槽垂直引上法、无槽垂直引上法、压延法、平拉法，以浮法技术最为先进，产品质量最好，应用最广泛。

浮法工艺是英国 A Pilkington 于 1952 年发明的，被誉为是平板玻璃工业的一次革命。浮法玻璃生产工艺示意如图 5.3-1。

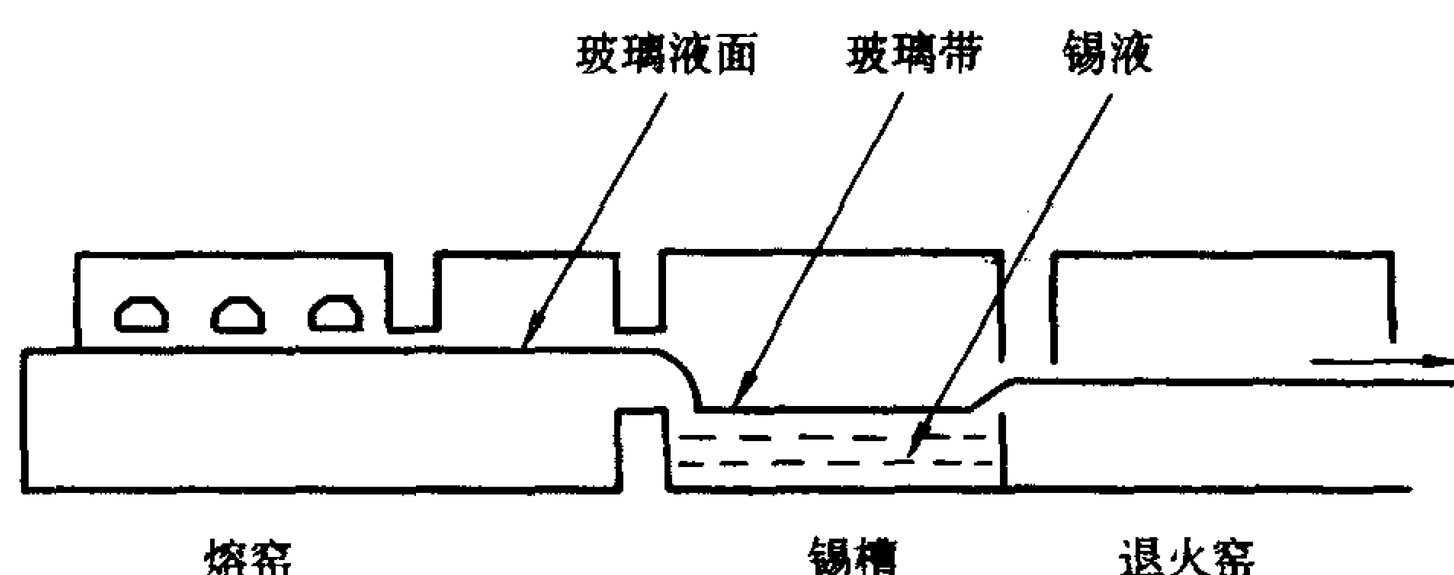


图 5.3-1 浮法玻璃生产工艺过程示意图

浮法玻璃的成形是在通入保护气体（N_2 或 H_2）的锡槽中完成的。熔融玻璃液从池窑中连续流出并漂浮在密度大的锡液表面上，在重力和表面张力的作用下，玻璃液在锡液表面上铺开、摊平，形成上下表面平整、相互平行的玻璃带，向锡槽尾部拉引，经抛光、拉薄、硬化、冷却后，被引上过渡辊台。辊台的辊子转动，把玻璃带拉出锡槽进入退火窑，经过退火、切裁，得到平板玻璃产品。

浮法与其他成形方法相比，生产效率高，玻璃质量好，没有波筋，厚度均匀，平整度良好。生产线的规模不受成形方法的限制，单位产品的能耗低，易于实现全线机械化，自动化。连续作业周期可长达几年，有利于稳定的生产。不足之处是投资大，由于是“单机”生产，同一时间只能生产一种厚度的产品，偶然事故都可能造成全线停产，因此必须严格管理，使全线的人员和设备、器件、物料都保持良好状态。

1.2 产品的性能

1.2.1 物理性能（表 5.3-1）

表 5.3-1 浮法玻璃的物理性能

物理性能	指标
折射率	1.52
比热容/J·(kg·k)$^{-1}$	753.62
软化点/℃	720 ~ 730
热膨胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	8.5
密度/g·cm^{-3}	2.5

续表 5.3-1

物理性能	指标
弹性模量/MPa	$>7\times10^4$
抗弯强度/MPa	90

1.2.2 光学性能（表 5.3-2）

表 5.3-2 浮法玻璃的透光率

厚度/mm	透光率/%	厚度/mm	透光率/%
2	89	8	82
3	88	10	81
4	87	12	78
5	86	15	76
6	84	19	72

1.3 产品质量要求（引自 GB11614—1999）

1.3.1 尺寸偏差（表 5.3-3，表 5.3-4）

表 5.3-3 尺寸偏差 mm

厚度	尺寸允许偏差	
	尺寸小于 3 000	尺寸 3 000 ~ 5 000
2，3，4	±2	—
5，6		±3
8，10	+2，-3	+3，-4
12，15	±3	±4
19	±5	±5

表 5.3-4 厚度允许偏差 mm

厚度	允许偏差
2，3，4，5，6	±0.2
8，10	±0.3
12	±0.4
15	±0.6
19	±1

当厚度为 2 mm、3 mm 时，同一片玻璃的厚薄差为 0.2 mm，当厚度为 4 mm、5 mm、6 mm、8 mm、10 mm 时，厚薄差为 0.3 mm。

浮法玻璃对角线差应不大于对角线平均长度的 0.2%。

浮法玻璃的弯曲度不应超过 0.2%。

1.3.2 外观质量（表 5.3-5 ~ 表 5.3-7）

浮法玻璃按用途分为制镜级、汽车级、建筑级。

汽车级浮法玻璃厚度以 2 mm、3 mm、4 mm、5 mm、6 mm为主。

制镜级浮法玻璃以 2 mm、3 mm、5 mm、6 mm 为主。

表 5.3-5 建筑级浮法玻璃的外观质量

缺陷种类	质量要求			
气泡	0.5 mm≤L≤1.5 mm	1.5 mm<L≤3.0 mm	3.0 mm<L≤5.0 mm	L>5.0 mm
	5.5×S，个	1.1×S，个	0.44×S，个	0，个
夹杂物	0.5 mm≤L≤1.0 mm	1.0 mm<L≤2.0 mm	2.0 mm<L≤3.0 mm	L>3.0 mm
	2.2×S，个	0.44×S，个	0.22×S，个	0，个
点状缺陷密集度	长度大于 1.5 mm 的气泡和长度大于 1.0 mm 的夹杂物；气泡与气泡、夹杂物与夹杂物或气泡与夹杂物的间距应大于 300 mm			
线道	肉眼看不到			
划伤	宽 0.5 mm，长 60 mm，3×S，条			
光学变形	入射角：2 mm，40°；3 mm，45°；4 mm 以上，50°			
表面裂纹	肉眼看不到			
断面缺陷	爆边、凹凸、缺角等不应超过玻璃板的厚度			

注：L 为玻璃长度；S 为以每平方米为单位的玻璃面积，保留小数点后两位。气泡、夹杂物的个数及划伤条数允许范围为各系数与 S 相乘所得的数值，应按 GB/T8170 修约至整数。

表 5.3-6 汽车级浮法玻璃外观质量

缺陷种类	质量要求			
气泡	0.3 mm≤L≤0.5 mm	0.5 mm<L≤1.0 mm	1.0 mm<L≤1.5 mm	L>1.5 mm
	3×S，个	2×S，个	0.5×S，个	0，个
夹杂物	0.3 mm≤L≤0.5 mm	0.5 mm<L≤1.0 mm	L>1.0 mm	
	2×S，个	1×S，个	0，个	
点状缺陷密集度	长度大于 1.0 mm 的气泡和长度大于 0.5 mm 的夹杂物；气泡与气泡、夹杂物与夹杂物或气泡与夹杂物的间距应大于 300 mm			
线道	肉眼看不到			
划伤	宽 0.2 mm，长 40 mm，2×S，条			
光学变形	入射角：2 mm，45°；3 mm，50°；4 mm、5 mm、6 mm，60°			
表面裂纹	肉眼看不到			
断面缺陷	爆边、凹凸、缺角等不应超过玻璃板的厚度			

注：S 为以每平方米为单位的玻璃面积，保留小数点后两位。气泡、夹杂物的个数及划伤条数允许范围为各系数与 S 相乘所得的数值，应按 GB/T 8170 修约至整数。

表 5.3-7 制镜级浮法玻璃外观质量

<table>
<tr><td>缺陷种类</td><td colspan="12">质量要求</td></tr>
<tr><td rowspan="3">气泡</td><td colspan="6">2 mm 厚玻璃</td><td colspan="6">3 mm、5 mm、6 mm 厚玻璃</td></tr>
<tr><td colspan="2">0.3 mm≤L ≤0.5 mm</td><td colspan="2">0.5 mm<L ≤1.0 mm</td><td>1.0 mm<L ≤1.5 mm</td><td>L>1.5 mm</td><td colspan="2">0.3 mm≤L ≤0.5 mm</td><td colspan="2">0.5 mm<L ≤1.0 mm</td><td>1.0 mm<L ≤1.5 mm</td><td>L>1.5 mm</td></tr>
<tr><td colspan="2">2×S，个</td><td colspan="2">1×S，个</td><td>0.5×S，个</td><td>0，个</td><td colspan="2">3×S，个</td><td colspan="2">2×S，个</td><td>0.5×S，个</td><td>0，个</td></tr>
<tr><td rowspan="3">夹杂物</td><td colspan="6">2 mm 厚玻璃</td><td colspan="6">3 mm、5 mm、6 mm 厚玻璃</td></tr>
<tr><td colspan="2">0.3 mm≤L≤0.5 mm</td><td colspan="2">0.5 mm<L≤1.0 mm</td><td colspan="2">L>1.0 mm</td><td colspan="2">0.3 mm≤L≤0.5 mm</td><td colspan="2">0.5 mm<L≤1.0 mm</td><td colspan="2">L>1.0 mm</td></tr>
<tr><td colspan="2">2×S，个</td><td colspan="2">0.5×S，个</td><td colspan="2">0，个</td><td colspan="2">1×S，个</td><td colspan="2">0.5×S，个</td><td colspan="2">0，个</td></tr>
<tr><td>点缺陷密集度</td><td colspan="12">长度大于 0.5 mm 的气泡和夹杂物的间距应大于 300 mm</td></tr>
<tr><td>线道</td><td colspan="12">肉眼看不到</td></tr>
<tr><td>划伤</td><td colspan="12">宽 0.1 mm，长 30 mm，2×S，条</td></tr>
<tr><td>光学变形</td><td colspan="12">入射角：2 mm，45°；3 mm，55°；5、6 mm，60°</td></tr>
</table>

续表 5.3-7

缺陷种类	质量要求
表面裂纹	肉眼看不到
断面缺陷	爆边、凹凸、缺角等不应超过玻璃板的厚度

注：*S* 为以每平方米为单位的玻璃面积，保留小数点后两位。气泡、夹杂物的个数及划伤条数允许范围为各系数与 *S* 相乘所得的数值，应按 GB/T 8170 修约至整数。

1.4 浮法玻璃的产品规格（表 5.3-8）

表 5.3-8 浮法玻璃的产品规格

宽度/mm	厚度/mm	规格/mm
3 000	2～10	2 mm、3 mm 厚：1 200×1 500 5～10 mm 厚：1 200×2 000 最大尺寸：3 000×6 000
2 000	3～12	常备尺寸：2 000×1 500 最大尺寸：2 000×3 000
3 600	2～20	最大尺寸： 5 mm 厚：3 000×3 200 8～12 mm 厚：3 000×6 000
2 400～3 000	2.5～12	最大尺寸：3 000×4 000 最小尺寸：400×600 常备尺寸：3 mm 厚 2 000×1 300 2 000×1 500 1 000×1 200 1 000×1 500 900×1 200 900×1 500 4 mm、5 mm、6 mm 厚： 2 000×1 200 2 000×1 300 2 000×1 500 1 000×1 500 2 000×1 800 2 000×1 600 2 000×2 500 2 000×1 500 2 200×2 000
2 400	3～6	5 mm、6 mm 厚： 2 000×（1 300～1 600） 1 800×（1 200～2 400） 4 mm 厚： 2 000×（1 300～1 600） 1 800×（1 200～1 500） 3 mm 厚： 1 800×（1 200～1 500）

1.5 浮法玻璃的用途

浮法玻璃可以直接用于建筑物的门窗、幕墙等的装饰，也可以做成钢化玻璃、镀膜玻璃、夹层玻璃、中空玻璃等深加工玻璃。

2 深加工玻璃

2.1 中空玻璃

中空玻璃是建筑节能玻璃品种之一。两片平板玻璃用框架隔开，中间形成空腔，四周密封，空腔内充入干燥空气，并填入定量的分子筛作为干燥剂，就构成了中空玻璃，如图 5.3-2 所示。普通平板玻璃的传热系数为 6～7 W/（m·K），而空气的热导率为 0.03 W/（m^2·K），这就是中空玻璃大幅度提高保温性能的原因。根据形成空腔的数量，将中空玻璃分为双层中空玻璃和多层中空玻璃。普通平板玻璃、深加工玻璃都可以用来制作中空玻璃，但相互之间的匹配不是随意的，见表 5.3-9 所示。

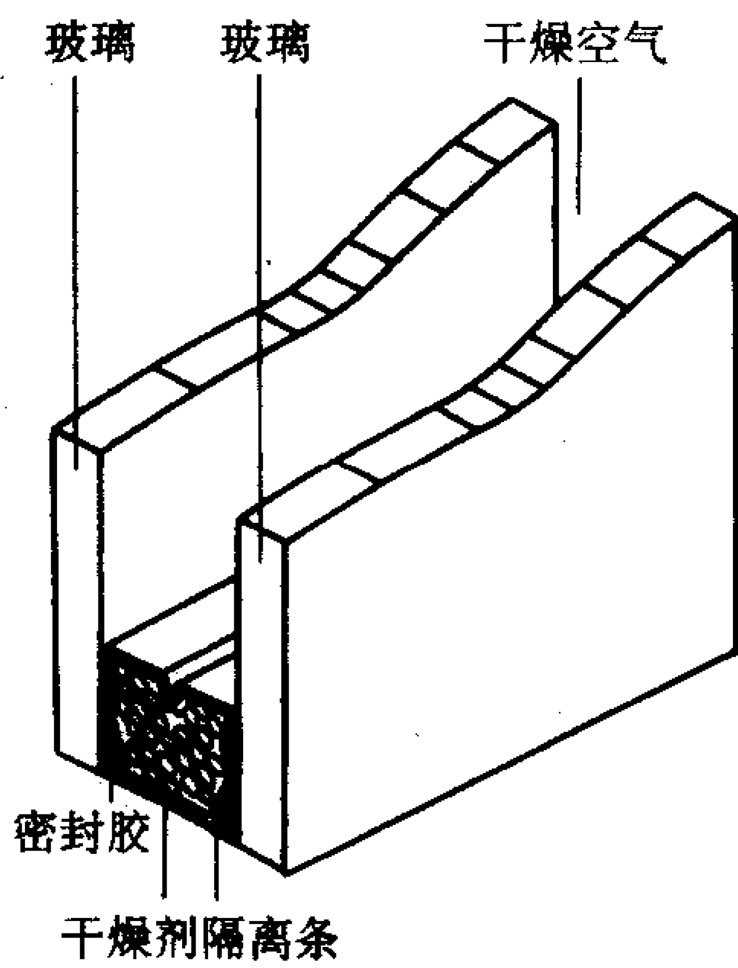


图 5.3-2 中空玻璃结构示意

表 5.3-9 中空玻璃允许的配片方式

玻璃品种	外层玻璃	内层玻璃
普通平板玻璃	可以	可以
钢化玻璃	可以	可以
夹层玻璃	可以	可以
吸热玻璃	可以	不可以
热反射玻璃	可以	不可以
磨砂玻璃	可以	不可以
低辐射玻璃	不可以	可以

合理的选择玻璃的类型和配片方式，才能最大可能的实现中空玻璃的节能效果，满足不同地区的需要。

2.1.1 生产工艺

中空玻璃的生产方法有很多种，按照工艺分为熔接法、焊接法、胶接法、胶条法四种。

1）熔接法 熔接法是将两片玻璃的周边同时加热至软化，然后直接熔合在一起，形成具有空腔的中空玻璃。熔接法生产的中空玻璃是绝对不透气的，具有很强的耐久性。用这种方法生产中空玻璃不需要间隔框，但要求使用相同品种、相同厚度的玻璃原片，而且只能使用 3 mm、4 mm 厚度的玻璃。该方法只能生产小型的双层中空玻璃，不能生产三层及镀膜、低辐射中空玻璃，而且生产规模小，难以实现机械化连续生产。

2）焊接法 焊接法是被加热的金属与熔融的玻璃液接触，在某种程度上熔解入玻璃内，形成密封接头，该方法类似金属焊接，故称之为焊接法。该方法要求使用铁、铬、铜、镍和钴等有色金属，也可使用白金、钨和钼等。焊接中

空玻璃具有较好的耐久性，但生产成本较高。

3）胶接法　胶接法是把两片玻璃与一个间隔框粘接在一起，先在间隔框的四周与玻璃相接触的表面涂上丁基橡胶，然后将间隔框放在玻璃板上，送入压合机，与另一片玻璃重叠对齐，并对组件加压，然后再进入自动涂胶装置，几个小时后自然干燥硬结。所用的密封胶为聚硫橡胶。

影响胶接工艺的关键因素是密封胶的质量，国外生产的中空玻璃密封胶的使用寿命为 20~30 年，与建筑物的使用寿命基本匹配。

胶接法工艺简单、成本低、产品质量好，是目前广泛采用的中空玻璃制造方法。

4）胶条法　胶条法是两片玻璃直接用涂有胶黏剂的胶条粘接成具有一定空腔厚度的中空玻璃生产方法，胶条与玻璃粘接牢固，具有良好的绝热隔声效果。胶条分为中间夹波浪形连续铝片和不夹铝片两种。此方法简化了胶接法的工艺流程和设备，生产效率高，是一种很有前途的生产方法。

2.1.2　产品的性能

1）隔热性能（表 5.3-10）

表 5.3-10　中空玻璃、单片玻璃及其他墙体材料的传热系数

材料	厚度/mm	传热系数/W·$(m^2·K)^{-1}$
单片平板玻璃	3	6.84
单片平板玻璃	5	6.72
单片平板玻璃	6	6.69
双层中空玻璃	3+A6+3	3.59
双层中空玻璃	3+A12+3	3.22
双层中空玻璃	5+A12+5	3.17
三层中空玻璃	3+A6+3+A6+3	2.43
三层中空玻璃	3+A12+3+A12+3	2.11
混凝土墙	100	3.26
砖墙	270	2.09
木板	20	2.67

注：“A”表示空气层。

从表中可以看出，中空玻璃的传热系数比普通平板玻璃的传热系数低得多，因此用中空玻璃作建筑玻璃可以降低空调能耗。

中空玻璃还有减轻冷辐射的功能。冬季站在靠近窗口的位置，会觉得从温暖的皮肤表面向寒冷的窗玻璃散热的冷感，这种现象称为冷辐射。采用中空玻璃时，这种冷感可大幅度降低。例如，相同结构的房屋，采用 3 mm 的普通平板玻璃时，冷辐射区域占室内空间的 67.4%；而采用双层中空玻璃时，冷辐射区域只占室内空间的 13.4%。

2）防结露特性　通常将玻璃表面出现冷凝水的现象称之为结露。单层玻璃表面容易出现结露现象，中空玻璃比单层玻璃的热阻大得多，可显著降低结露的温度，而且中空玻璃密封，空间的水分被干燥剂吸收，也不会在隔层出现露水。例如，采用 5 mm 厚单层玻璃，当室外风速为 5 m/s，室内温度为 20℃，相对湿度为 60%时，室外温度达到 8℃，玻璃朝向室内的一侧就开始结露；而同样条件下，16 mm（5+A6+5）双层中空玻璃在室外温度降至 -2℃时才开始结露；27 mm（5+A6+5+A6+5）厚的三层中空玻璃在室外温度为 -11℃时才开始结露。

3）隔声性能　一般情况下，中空玻璃可以降低噪声 30~40 dB。隔声能力与空气层的厚度和面积有关，加大空气层的厚度，增大中空玻璃的面积，可以提高中空玻璃的隔声性能。另外，用不同厚度的玻璃和空气层组成双层或多层中空玻璃，是提高其隔声能力的有效措施。在空气层中充入 6%SF_6 气体，也可以有效的提高隔声性能。表 5.3-11 列出了几种中空玻璃的隔声性能。

中空玻璃的隔声效果比单片玻璃有明显的改善，但不如双层窗，因为中空玻璃的两层玻璃实质上是一个整体，而且空气层厚度一般很小，在共振透射和耦合作用的影响下，对声波的透射限制没有想像的那么理想。

表 5.3-11　中空玻璃的隔声性能

中空玻璃的类型	平均隔声能力/dB
20 mm 双层中空玻璃（4+12A+4）	28
36 mm 双层中空玻璃（12+12A+12）	32
36 mm 三层中空玻璃（4+12A+4+12A+4）	30~31
16 mm 双层中空玻璃（5+6A+5）	25

2.1.3　技术要求（引自 GB 11944—2002）

1）尺寸偏差见表 5.3-12 和表 5.3-13。

表 5.3-12　中空玻璃长度和宽度尺寸偏差　mm

长度	允许偏差
$L<1\,000$	±2.0
$1\,000 \leqslant L < 2\,000$	+2，-3
$L \geqslant 2\,000$	±3.0

表 5.3-13　中空玻璃厚度尺寸偏差　mm

公称厚度 t	允许偏差
$t<17$	±1.0
$17 \leqslant t < 22$	±1.5
$t \geqslant 22$	±2.0

注：中空玻璃的公称厚度为两片玻璃的公称厚度与间隔框厚度之和。

中空玻璃对角线允许偏差不大于对角线平均长度的 0.2%。

2）中空玻璃的胶层厚度（图 5.3-3）　单道密封胶层厚度为（10±2）mm，双道密封外层密封胶层厚度为 5~7 mm，胶条密封胶层的厚度为（8±2）mm。

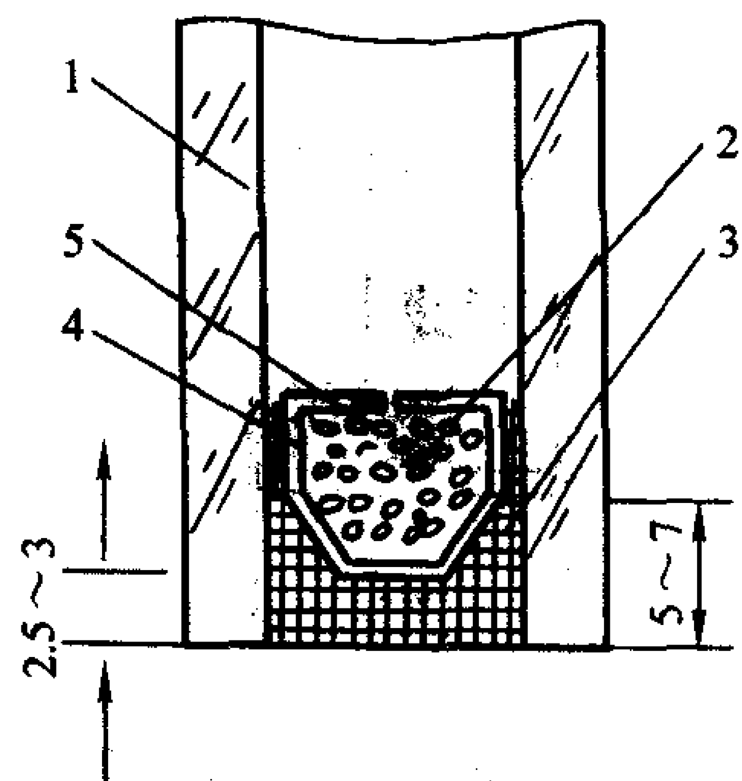


图 5.3-3　中空玻璃的胶层厚度

1—玻璃；2—干燥剂；3—外层密封胶；4—内层密封胶；5—间隔框

3）外观　中空玻璃的内表面不得有妨碍透视的污迹及黏结剂飞溅现象。

2.1.4　中空玻璃的规格

常用中空玻璃产品形状和最大尺寸见表 5.3-14。

2.1.5　中空玻璃的安装

中空玻璃的安装是一项专业性很强的工作。在安装之前，要对中空玻璃制品进行严格的检查，淘汰有裂纹、端部有缺口、中间隔离条损伤和密封性不良的制品。首先把辅助材料准备好，把支撑块和定位块粘在窗框上，然后在槽口表

表 5.3-14 常用中空玻璃产品的形状和最大尺寸

mm

玻璃厚度	间隔厚度	长方形		最大面积/m^2	正方形边长最大尺寸
		长边最大尺寸	短边最大尺寸		
3	6	2 110	1 270	2.4	1 270
	9~12	2 110	1 270	2.4	1 270
4	6	2 420	1 300	2.86	1 300
	9~10	2 440	1 300	3.17	1 300
	12~20	2 440	1 300	3.17	1 300
5	6	3 000	1 750	4.00	1 750
	9~10	3 000	1 750	4.80	2 100
	12~20	3 000	1 815	5.1	2100
6	6	4 550	1 980	5.88	2 000
	9~10	1 550	2 280	8.54	2 440
	12~20	4 550	2 440	9.00	2 440
10	6	4 270	2 000	8.54	2 440
	9~10	5 000	3 000	15.00	3 000
	12~20	5 000	3 180	15.90	3 250
12	12~20	5 000	3 180	15.90	3 250

面上涂覆非凝固性填料，最后安装中空玻璃，使中空玻璃与定位块贴紧。安装规格较小的中空玻璃，要使用真空吸盘；安装规格较大的中空玻璃，要使用装有真空吸盘的专门器具。在中空玻璃边部与窗扇内面之间要放上弹性止动片，使玻璃准确定位，再把第二层弹性止动片粘在玻璃上，然后在玻璃和窗扇之间填满密封胶，装上固定压条，最后，用密封胶填充玻璃和窗扇之间剩下的缝隙。见国家标准《中空玻璃》GB/T 11944。

中空玻璃一般不用安装槽，因为一旦进水，就不易流出。安装时将吸热面向外。不要让空调的气流直接冲击玻璃，不要在玻璃上刷油漆或贴标语。框架底部开 $\phi5$ 或以上的留水洞（排水孔），确保框内干燥。使用聚乙烯或氯丁橡胶作为支撑性材料，如图 5.3-4 所示。

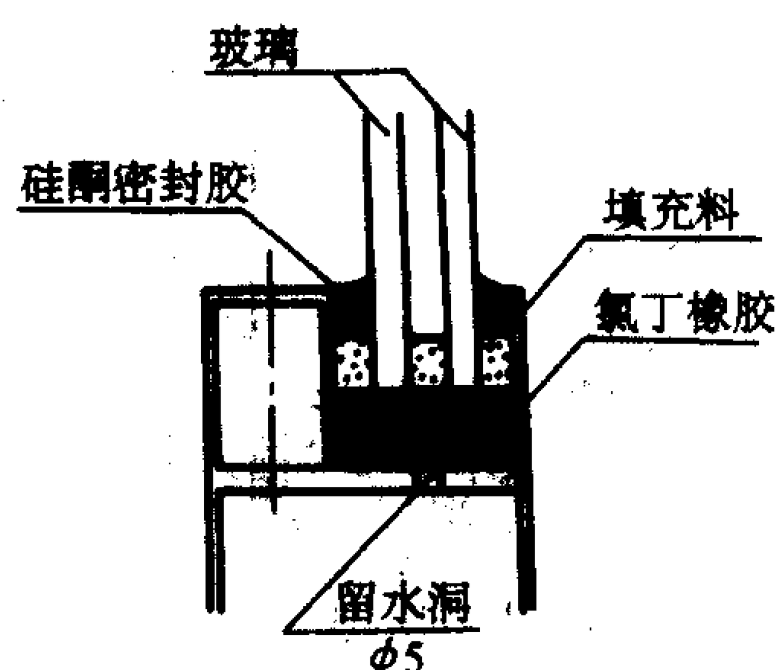


图 5.3-4 中空玻璃安装示意图

2.1.6 中空玻璃的应用

由于中空玻璃具有良好的隔热、隔声、防结露、抗冷辐射、施工方便等优点，已广泛应用于工业与民用建筑的门、窗、幕墙、围墙、天窗及透光屋面等部位。火车、轮船采用中空玻璃不但防止冬季结露，还可以降低空调的负荷。另外，在冰箱、冰柜、冷库等冷藏设备上同时利用了中空玻璃的隔热和防结露性能，机场塔台的瞭望窗也是利用了中空玻璃的防结露特性，保证了随时清晰地观察机场及天空的情况。

2.2 钢化玻璃

平板玻璃经过再处理，在玻璃表面形成压应力层，使玻璃具有较高机械强度和热冲击性能，这样方法增强的玻璃就称为钢化玻璃，也叫强化玻璃。玻璃钢化的方法有多种，通常分为物理钢化法和化学钢化法两大类。

2.2.1 物理钢化

将玻璃加热到应变温度以上，然后使热的玻璃表面均匀的快速冷却，表面的热状态结构被冻结，当玻璃内部逐渐降温时，先冷却的外表面层就会制约内部的收缩，于是在玻璃表面产生压应力，在玻璃内部形成张应力，从而提高了玻璃的强度和热稳定性。物理钢化的分类见表 5.3-15。

表 5.3-15 物理钢化的分类

按冷却介质分类	风钢化	高压空气作冷却介质增强的玻璃
	液体钢化	油类或水雾等作冷却介质增强的玻璃
	熔盐钢化	易熔盐作冷却介质增强的玻璃
	固体钢化	高导热的固体颗粒作冷却介质增强的玻璃
按钢化程度分类	全钢化玻璃，半钢化玻璃，区域钢化玻璃	
按钢化玻璃形状分类	平钢化玻璃	垂直钢化（风冷）、水平钢化（辊道法、气垫法）液、固体淬火法
	弯钢化玻璃	垂直钢化（压模弯曲法）、水平钢化（辊道法、气垫法）

（1）生产工艺

物理钢化的主要设备是钢化炉，钢化玻璃生产工艺流程如下。

玻璃原片准备→切裁→半成品检验→钻孔、打槽→磨边→洗涤→干燥→半成品检验→电炉加热→风栅淬冷→成品检验→包装入库

1）垂直钢化法　垂直钢化法是用耐热钢夹钳夹住玻璃，使玻璃在自然垂直状态下完成钢化过程。垂直工艺一般用于薄玻璃的钢化，如 5 mm、6 mm。垂直钢化法生产弯钢化玻璃只需在加热炉和风栅之间设置压弯装置即可。

垂直钢化法的缺点是生产率低，产品存在着不可避免的夹痕缺陷，玻璃加热时出现拉长，弯曲或翘曲，而且不易实现生产自动化。其优点是投资少、成本低廉、操作简单，因而仍是一种可行的方法。

2）水平钢化法　水平钢化法是玻璃水平通过加热炉加热，然后经风栅冷却的一种增强工艺。水平钢化法分为气垫钢化和水平辊道钢化两种。

① 气垫钢化法　气垫钢化法是指玻璃由加热气体或燃烧产物构成的气垫支撑，在加热炉内加热到接近软化温度，由输送机构快速送人双面气垫冷却装置，用压缩空气垫对玻璃进行急剧均匀冷却，再由转辊输送机构将钢化好的成品玻璃送出。

由于玻璃受气垫层均匀支撑，不会在玻璃表面增加新的缺陷，变形小，产品质量较高。气垫钢化法可以钢化 3 mm 厚的薄玻璃，其强度能达到垂直钢化法钢化 5 mm 玻璃的数值。此外，该方法也能生产单曲面的弯钢化玻璃，并易于实现生产过程的机械化和自动化。但气垫设备投资较大，生产的玻璃规格、形状尺寸受到一定的限制，运行和操作技术要求严格，只能生产形状简单、平面对称的浅弯钢化玻璃。

② 水平辊道法　水平辊道法是玻璃由水平辊道支撑输送，经加热、淬冷而获得增强的一种方法。输送辊表面平直、光滑，间距适中，同速旋转。输送辊的材料有合金钢辊、石棉辊和陶瓷辊三种，其中，以陶瓷辊为最佳选择，因为其热膨胀系数很低，避免了输送辊在热态下的弯曲。

淬冷工艺采用喷气形式，主要喷气类型有狭缝式、喷嘴

式和简单管道式。狭缝式喷气方式能使连续的高速气流通过狭缝喷向转动的玻璃表面，保证淬冷气流在玻璃表面形成合流，能减少彩虹的出现。在玻璃移出加热炉时，必须高速送往淬冷设备，缩短其输送时间，否则玻璃容易变形。

水平辊道钢化法的优点是：效率高，产品种类多，质量好，操作方便，加热和输送可全部实现自动化，能钢化 3～19 mm 厚度范围的玻璃，也可钢化颜色玻璃、釉面玻璃、压花玻璃、涂层玻璃等。其缺点是：由于玻璃板与辊子的机械接触，在钢化玻璃表面产生辊子印痕，加热过程中玻璃在输送辊之间易产生弯曲变形。

③ 水平辊道弯钢化法　水平辊道钢化法生产曲面钢化玻璃有两种方法，一种是重力弯曲法，一种是模压法。

重力弯曲法是将玻璃连同模具一起进入加热炉，玻璃加热至软化温度后，在自身重力的作用下，形成与模具相同的曲率，然后玻璃与模具一同进入固定式淬冷装置进行淬冷。

模压法是在水平辊道生产线上设加热区、压弯区和淬冷区。玻璃板在加热炉内加热到软化温度后，快速移动到压弯区，在压弯区设有一个压弯模具，将玻璃压成预定的弯曲度，然后送至淬冷区进行淬冷。

3）液体钢化　普通风冷钢化只能生产 3 mm 以上的玻璃，气垫钢化也只能做到 3 mm。一般来说，冷却介质的冷却速度越快，即冷却能越高，玻璃强度越大。冷却介质的冷却能按空气、液体、固体顺序递增。一般风钢化的冷却能为 0.6×10^5～4.8×10^5 kcal/（$m^2\cdot h$），液体钢化的冷却能最大可到 11×10^5 kcal/（$m^2\cdot h$），微粒钢化的冷却能可达 15×10^5 kcal/（$m^2\cdot h$），因此采用冷却能较大的液体和固体进行钢化，能够提高玻璃的力学强度，制造出薄壁、轻质、高强的玻璃产品。

液体钢化工艺流程为：制品→检查→加热→液冷→洗涤→检验包装

液体钢化的介质温度一般是 200～250℃，钢化时间随制品厚度的增加而增加。液体作为冷却介质进行钢化时，不能采用可燃性和易挥发的有毒物质，也不能采用和玻璃起反应的腐蚀物质，一般采用石蜡、油脂、熔盐等。

为了使玻璃表面产生均匀的应力，当玻璃进入液体时要防止液体的湍流和分解，使玻璃表面产生波纹和液体成分改变。所以当热玻璃进入液体时，要使冷却液回旋流动或采用挥发比较轻微的硝酸盐作为冷却介质。

4）微粒钢化　微粒钢化工艺流程如下：

原料选择 → 原片切裁与磨边 → 加热 620℃左右 → 淬冷钢化床（固体微粒）

玻璃在远红外加热炉中加热到接近软化温度，然后进入固体微粒中淬冷，使玻璃获得增强。冷却固体微粒一般采用 α-Al_2O_3 和 γ-Al_2O_3 粒子，颗粒尺寸小于 200 μm。

微粒钢化具有强度高，厚度薄，无应力斑纹，质量好的优点。

（2）影响物理钢化的因素

1）钢化温度与冷却强度　钢化一定厚度的玻璃时，玻璃中产生的内应力随钢化温度和冷却强度的提高而增加。当钢化温度提高到一定的数值时，应力松弛程度几乎不再增加，内应力趋于某一极限值，此极限值称为钢化度。钢化度决定于玻璃的钢化温度、冷却强度、玻璃的厚度和化学组成等。

玻璃的钢化度由玻璃沿厚度方向的温度梯度表示，它是玻璃冷却前加热温度的函数，随着加热温度的增高而增加，超过一定温度范围后，钢化程度不变，因此钢化时应在接近玻璃软化点的温度下进行。

冷却强度是影响钢化程度的主要因素，决定于风压、风温、喷嘴到玻璃的距离及玻璃厚度等。随着风压的提高，风温的降低，喷嘴与玻璃间距的缩小而增大。冷却强度越高，钢化程度越高。

2）玻璃的厚度　钢化程度随着玻璃厚度的增加而增大，玻璃中产生的内应力与温度梯度有关，玻璃越厚，温度梯度越大，钢化程度越高。所以厚玻璃比薄玻璃更容易钢化，一般采用 3 mm 以上的平板玻璃进行钢化，以获得较高的钢化程度。

非平板玻璃制品钢化时，要求玻璃厚度均匀，否则会因为应力分布不均而破裂。

3）玻璃的化学组成　钢化应力与玻璃的膨胀系数、弹性模量成正比，与泊松比成反比，这是由玻璃的化学组成决定的。碱土金属氧化物的加入能增加玻璃的钢化程度。在 R_2O—SiO_2 中用 RO 取代 SiO_2 时，玻璃的钢化强度约增加一倍。如果玻璃的膨胀系数较小，钢化程度将较低。

钢化程度是衡量钢化玻璃质量的重要指标之一，钢化程度越高，内应力越大，抗冲击强度越大，碎片尺寸越小。可以利用碎片的大小及均匀程度定性检验钢化程度和应力分布的均匀性。

（3）产品质量要求（引自 GB/T 9963—1998）

1）尺寸及允许偏差（表 5.3-16～表 5.3-17）

表 5.3-16　尺寸及允许偏差　mm

玻璃厚度 \ 边长 L	L≤1 000	1 000＜L≤2 000	2 000＜L≤3 000
4 5 6	+1 −2	±3	±4
8 10 12	+2 −3		
15	±4	±4	
19	±5	±5	±6

表 5.3-17　厚度及允许偏差　mm

厚度	允许偏差
4.0	±0.3
5.0	
6.0	
8.0	±0.6
10.0	
12.0	±0.8
15.0	
19.0	±1.2

2）孔径允许偏差（表 5.3-18）　在玻璃上打孔，孔径一般不小于玻璃的厚度，而且打孔部位不允许有超过 1 mm 的爆边。

表 5.3-18　孔径及允许偏差　mm

公称孔径	允许偏差
4～50	±1.0
51～100	±2.0
＞100	供需双方商定

3）外观质量　外观质量需在较好的自然光或散射光条件下，距玻璃表面 600 mm 左右用肉眼进行观察，见表 5.3-19。

表 5.3-19 钢化玻璃的外观质量

缺陷名称	说明	允许缺陷数	
		优等品	合格品
爆边	每米边长上允许有长度不超过 10 mm，自玻璃边部向玻璃板表面延伸深度不超过 2 mm，自板面向玻璃厚度延伸深度不超过超过厚度三分之一的爆边	不允许	1个
划伤	宽度在 0.1 mm 以下的轻微划伤，每平方米面积内允许存在条数	长≤50 mm 4条	长≤100 mm 4条
	宽度大于 0.1 mm 的划伤，每平方米面积内允许存在条数	宽 0.1～0.5 mm 长≤50 mm 1条	宽 0.1～1 mm 长≤100 mm 4条
夹钳印	夹钳印中心与玻璃边部的距离	玻璃厚度≤9.5 mm 时 ≤13 mm 玻璃厚度＞9.5 mm 时 ≤19 mm	
结石、裂纹、缺角	均不允许存在		
波筋（光学变形、气泡）	优等品不得低于 GB 11614 一等品的规定 合格品不得低于 GB 4871 一等品的规定		

4）弯曲度　平钢化玻璃的弯曲度，弓形时应不超过 0.5%，波形时应不超过 0.3%。

5）碎片要求　每块试样在 50 mm×50 mm 区域内的碎片数必须超过 40 个，允许有少量长条形碎片，但长度不得超过 75 mm，且端部不是刀刃状，延伸至玻璃边缘的长条形碎片与边缘形成的角度大于 45°。

6）霰弹袋冲击性能　玻璃破碎时，每块试样的最大十块碎片的质量总和不得超过相当于试样 65 cm² 面积的质量。或者霰弹袋下落高度为 1 200 mm 时，试样不破坏。

（4）钢化玻璃的性能

钢化玻璃的抗冲击强度是普通退火玻璃的 3～5 倍，抗弯强度是普通退火玻璃的 2～3 倍。高强度也就意味着高安全性，受外力撞击时，降低了破碎的可能性；同时，玻璃破碎时，由于受到内部张应力的作用，应力瞬时释放，整块玻璃完全破碎成细小的颗粒，这些颗粒质量轻，不含尖锐的棱角，极大的减少了玻璃碎片对人体产生伤害的可能性。

另外，钢化玻璃耐急冷急热的性能也提高了 2～3 倍。钢化玻璃能承受的温度范围是 250～320℃，普通平板玻璃仅为 70～100℃。

但是钢化玻璃也存在一些缺陷，首先存在自爆的可能性。自爆现象是由以下因素造成的：钢化玻璃表面压应力过大，即钢化级数过高，其内应力平衡处于临界状态；玻璃内部存在结石或杂质，钢化后其周围形成较大的预应力集中；玻璃表面有严重划伤或缺陷，造成表面压应力不均匀，使应力状态失衡；玻璃边部加工质量不佳，切裁时有严重横向嵌挤裂纹，磨边倒棱不良或磨轮砂粒过粗伤害了玻璃。要改善自爆现象，首先在玻璃钢化前对玻璃表面和内部质量进行检查，淘汰目视有缺陷的玻璃原片。在原片的运输、储存和加工过程中，防止玻璃出现磕碰或划伤，对玻璃进行边部加工时，严格控制倒棱的质量，应使用细砂轮，倒棱不能过小，应保证将切裁时产生的横向裂纹消除掉。钢化级数不能过大，适当控制冷却能。最后，钢化玻璃出厂前，应该在均质炉内引爆，最大限度的确保有自爆倾向的玻璃不出厂。表 5.3-20 列出了钢化玻璃和普通平板玻璃的性能比较。

表 5.3-20 钢化玻璃与普通平板玻璃的性能比较

种类	厚度/mm	热稳定性		钢球冲击强度/Pa	抗弯强度/Pa
		0%破坏	100%		
普通平板玻璃	3	80℃	140℃	0.6	7.35×10^7
	5	60℃	120℃	1.3	6.37×10^7
	8			1.2	5.9×10^7
钢化玻璃	5	170℃	220℃	8.5	1.4×10^8
	8	170℃	220℃	8.5	1.4×10^8
	10	150℃	200℃	9.0	1.4×10^8

（5）钢化玻璃的规格

受设备能力的限制，平面钢化玻璃的最大厚度为 19 mm，最小厚度为 2 mm。最大规格为 2 080 mm×3 990 mm，最小规格为 100 mm×100 mm。国内曲面钢化玻璃的最大厚度为 8 mm，最大规格为 1 200 mm×2 400 mm。

较典型的钢化玻璃制造设备有 TAMGLAS 公司生产的垂直吊挂式平钢化机组。可生产厚度 4～8 mm，最大规格为 2 000 mm×1 500 mm 的平面钢化玻璃，垂直吊挂式弯钢化机组可生产厚度 4～6 mm，最大规格为 2 050 mm×1 340 mm的曲面钢化玻璃。GLASSTECH 公司生产的水平辊道式平弯结合钢化生产线可生产厚度 3～12 mm、最大规格为 3 660 mm×1 220 mm的平面钢化玻璃和厚度为 3～6 mm、最大规格为 1 830 mm×1 220 mm 的曲面钢化玻璃。

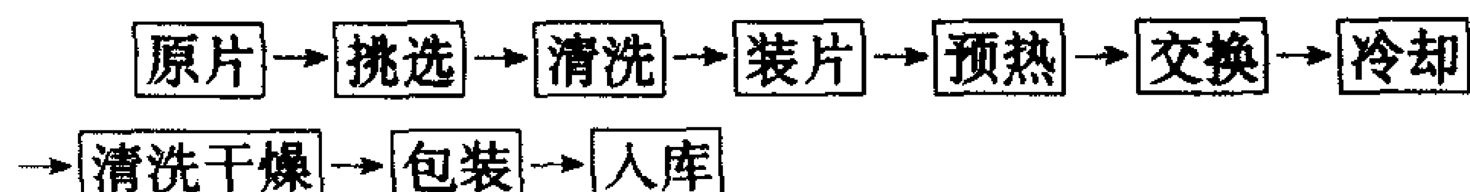
（6）钢化玻璃的应用

由于钢化玻璃具有较高的力学强度和破碎后的安全性，在建筑业常应用于建筑物的门、窗、幕墙、商店橱窗、自动扶梯拦板、建筑屏蔽、球场后挡、架子搁板、桌面玻璃及柜台等。

2.2.2 化学钢化

化学钢化，又称为离子交换增强，是根据离子扩散的机理来改变玻璃表面的组成。把玻璃浸入高温熔盐中，玻璃中的碱金属离子与熔盐中的碱金属离子因扩散而发生相互交换，使玻璃表面产生压缩应力，从而提高玻璃的强度。

化学钢化工艺流程为：



（1）化学钢化的分类

1）低温型离子交换　低温离子交换是指在低于玻璃应变点温度以下，玻璃中的小半径碱金属离子 Na^+（0.98 Å）与熔盐中的大半径碱金属离子 K^+（1.33 Å）进行交换，产生挤塞现象而增强玻璃表面。1962 年 Kistler 以硅酸盐玻璃为原料首先进行了 K^+-Na^+ 交换增强研究。



$$(A^+)^{玻璃} + (B^+)^{熔盐} \rightleftharpoons (B^+)^{玻璃} + (A^+)^{熔盐}$$

离子交换前　　　　离子交换后

2）高温型离子交换　高温离子交换则是玻璃中的大半径碱金属离子 Na^+、K^+ 与熔盐中的小半径碱金属离子 Li^+（0.78 埃）进行交换，产生低膨胀表面层而达到增强的目的。

高温型交换时间短，强度高，应力不易松弛，但成本高，大量锂盐来源也比较困难；低温型虽然强度相对较低，但熔盐可大量供给，成本低廉，所以低温型更为常用。离子交换示意图如图 5.3-5 所示。

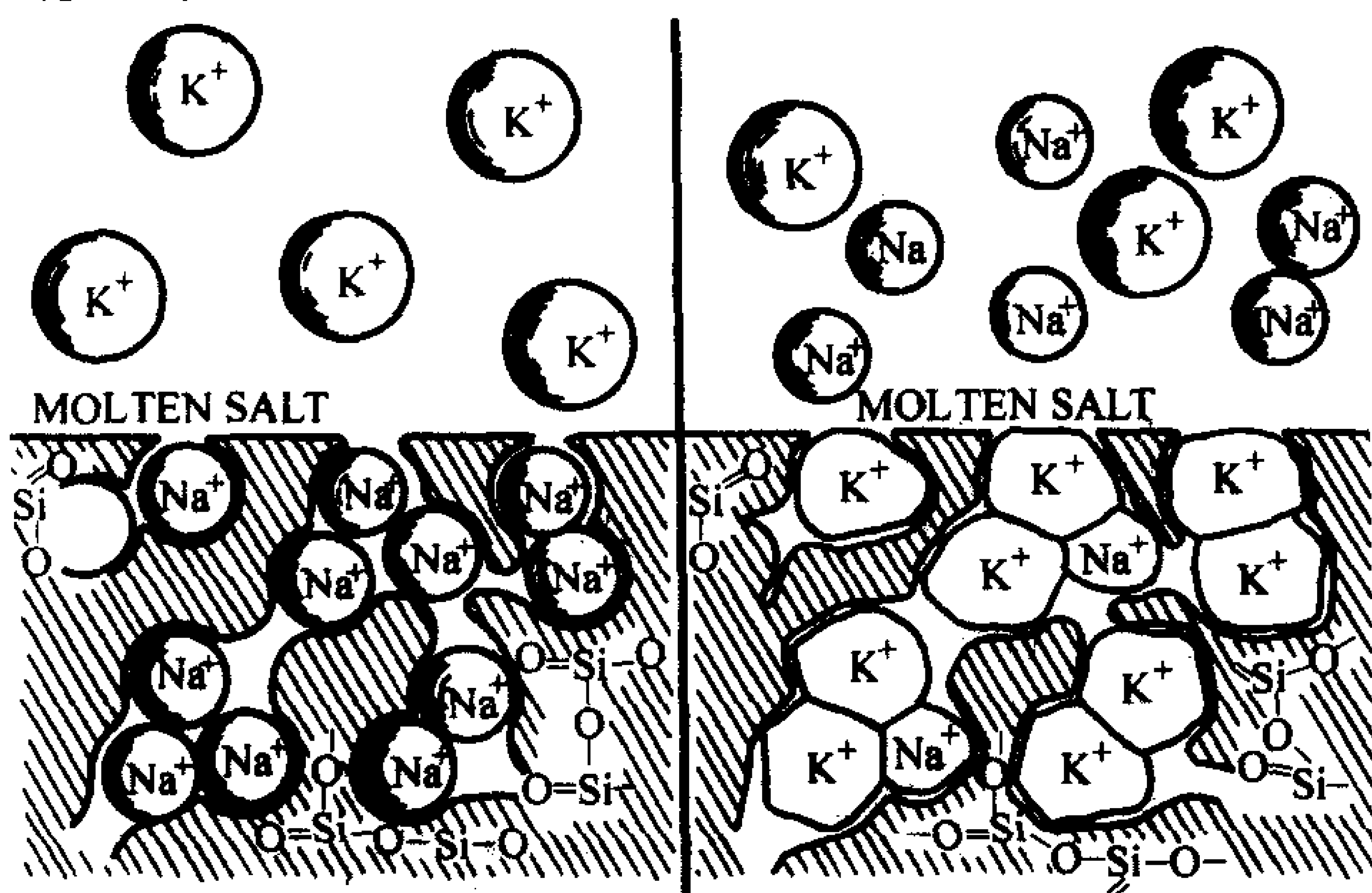


图 5.3-5　离子交换示意图

（2）离子交换后的性质

1）表面应力　对于低温型离子交换，如 $K^+ \to Na^+$，表面产生压应力，压应力值与交换离子的体积效应有关

$$\sigma = \frac{1}{3}\left(\frac{E}{1-\mu}\right)\left(\frac{\Delta V}{V}\right) \tag{5.3-1}$$

式中，σ 为压应力；E 为弹性模量；μ 为泊松比；ΔV 为离子交换产生的体积变化。

两种交换离子的体积相差越大，即 ΔV 越大，产生的表面压应力越大，离子交换增强的效果越好。

对于 T_g 温度以上的高温型离子交换，如 $Li^+ \to Na^+$，离子交换后，在玻璃表面产生膨胀系数非常小的表面层，冷却时，因膨胀系数不同而产生压应力，其值为

$$\sigma = \left[\frac{E}{1-\mu}(\alpha_1 - \alpha_2)\right]\Delta T \tag{5.3-2}$$

式中，σ 为压应力；E 为弹性模量；μ 为泊松比；ΔT 为内外层温差；α_1 为玻璃本体膨胀系数；α_2 为玻璃交换层膨胀系数。

对于二元玻璃系统，随着离子半径的增大，玻璃的膨胀系数增大。所以，用来交换的离子与被交换的离子半径相差越大，交换层与本体的膨胀系数相差就越大，产生的表面压应力就越大。

2）应力松弛　由于低温型是在 T_g 以下 100℃范围内热处理，而高温型则超过 T_g 点，所以玻璃液有质点黏滞流动，产生应力松弛，在处理时间-表面应力（或强度）和处理温度-表面应力（或强度）曲线上出现极值。

Aeloque 和 Garfinkel 提出玻璃离子交换应力与松弛时间的关系如下

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{K}{\sqrt{t}} - \frac{\sigma}{\tau} \tag{5.3-3}$$

式中，σ 为压应力；τ 为弛豫时间；t 为交换时间；K 为热力学平衡常数，根据玻璃成分和温度而定。对钠钙硅玻璃 $K^+ \to Na^+$，500℃时 $K = 0.05$；对钠铝硅酸盐玻璃，$K = 0.94$。

在交换初期，累积应力与交换时间的平方根成正比，但是 $t \to \infty$ 时，即累积应力等于 0 时，玻璃成为两个碱金属离子的混碱玻璃。故在实际生产中必须选择合适的交换时间，使在固定温度下，应力达到极值。在处理温度上，一方面随温度升高，离子交换速度增加，应力增加；另一方面，温度升高，应力松弛增大，应力-温度曲线出现最大值。

3）热疲劳　玻璃经离子交换增强后，随着使用温度的升高，强度会出现衰减，也就是说玻璃在缺乏离子交换源的情况下加热会导致强度下降，此现象称为热疲劳。Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系统玻璃在 $NaNO_3$ 熔盐中于 400℃下交换 4 h 后，再在空气中加热，温度超过 300℃，强度显著下降。这是由于温度升高，质点黏滞流动使应力松弛造成的。

在离子交换时，两种离子半径相差越大，互扩散系数越小，热疲劳越小。如 $Cs^+ \to Li^+$、$Rb^+ \to Li^+$ 交换，在 400℃下处理较长时间，约一百到几百小时，强度几乎不下降。

（3）影响离子交换速度的因素

1）玻璃组成　硅酸盐玻璃中，SiO_2 的合适用量为 60%～65%，65%以上的玻璃熔化困难，50%以下作业条件恶劣，玻璃容易析晶。[AlO_4] 的体积为 41 cm^3/mol，[SiO_4] 的体积为 27.24 cm^3/mol，Al_2O_3 取代 SiO_2 后，体积增大，有利于碱离子扩散。Al_2O_3 的合适用量为 7%～12%，超过 12%给熔化造成困难，低于 7%强化效果不明显。RO 代 SiO_2 后，对离子交换有不良影响，其中 ZnO、MgO 比 CaO、SrO、BaO、PbO 影响要小。研究发现加入 ZnO 后，玻璃增强效果好，且可改善作业性能，防止失透。B_2O_3 与 Al_2O_3 并用，离子交换层厚度增加，强度提高。ZrO_2 与 Al_2O_3 并用，效果也很好，ZrO_2 用量应限制在 10%以下，超过 10%，使熔化成形难度增加。玻璃中碱金属氧化物的含量对离子交换有很大影响。Na_2O 含量 10%以下，熔化困难，交换效果不好。Na_2O 含量增加，交换层厚度增加，但 Na_2O 含量超过 20%，化学稳定性下降。Na_2O 与 Li_2O 并用效果较好，若 Li_2O 含量不足 2%，强化效果不明显，若高于 7%，成本将增加。有的专利认为加入 TiO_2 后，增强效果明显。

2）添加剂　熔盐中加入添加剂可起到加速离子交换，改善玻璃表面质量的作用。在硝酸钾熔盐中常用的加速剂有 KOH、K_2CO_3、KF、K_3PO_4、KBF_4 等。离子交换时间可以从十几个小时缩短到几个小时甚至几十分钟，其中 KOH 的效果最好（表 5.3-21）。建材研究院在平板玻璃离子交换熔盐中加入少量的 KOH 后，在缩短交换时间提高交换强度方面均取得了显著效果。

表 5.3-21　KNO_3 熔盐中添加少量 KOH 后的化学钢化强度

熔盐组成	处理温度 /℃	处理时间 /min	应力层厚度 /μm	抗弯强度 /MPa
KNO_3	490	180	40.5	199.4
KNO_3 + KOH	490	15	30	199.4
KNO_3 + KOH	490	25	52	300.2

加入 KOH 后，其中的 OH^- 与硅氧网络反应：



$$—Si-O-Si— + OH^- \longrightarrow —Si—O^- + HO—Si—$$

使硅氧网络断裂，有利于 Na^+ 的扩散。同时加入 OH^- 后，熔盐中存在 K^+、Na^+、OH^-、NO^{2-}，OH^- 的极性较大，容易被玻璃表面吸附，并与玻璃表面的 Na^+ 亲和，加速了表面 Na^+ 向外移动，有利于熔盐中的 K^+ 向玻璃中扩散。但 KOH 的含量不能太多，达到1%时就会使玻璃表面受到严重侵蚀，甚至产生裂纹，造成强度显著下降。加入保护剂可以减少熔盐对玻璃的侵蚀，改善玻璃表面质量，通常加入2%～5%的硅藻土或0.25%的氧化铝效果较好。

少量氧化镧、氧化铈（0.05%）作熔盐添加剂，也可提高玻璃强度。

3）熔盐杂质　熔盐的纯度对增强效果具有显著的影响，熔盐纯度越高相同的时间增强效果越明显。但是熔盐本身不可避免的含有各种杂质离子，而且交换过程中也会产生对交换不利的碱金属离子，这些离子都对离子交换的效率有所影响。建材研究院详细研究了碱土金属离子对离子交换的影响，研究表明，二价碱土金属离子在界面上聚集对 K^+ 扩散产生阻止效应和抑制作用，两种效应的综合效果是 Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}，随着杂质离子浓度增加，阻碍加剧。

表 5.3-22　熔盐中微量 Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 对化学钢化玻璃抗弯强度的影响

熔盐组成	处理条件		抗弯强度/MPa
	温度/℃	时间/h	
纯 KNO_3	450	2	236
		4	269
KNO_3 + 0.137% Na^+		2	214
		4	261
KNO_3 + 0.0175 Ca^{2+}		2	118
		4	119
KNO_3 + 0.0144% Mg^{2+}		2	195
		4	253

从表5.3-22中可以看出，硝酸钾熔盐中加入少量的 Na^+ 对交换后玻璃的强度影响不大，而微量的 Ca^{2+} 使玻璃强度显著下降，Mg^{2+} 的影响比 Ca^{2+} 弱的多。只有 Mg^{2+} 的浓度较大时，才有明显的减弱作用。为了消除杂质离子的影响，在硝酸钾熔盐中加入2%左右的 K_2CO_3，使杂质离子形成碳酸盐的沉淀，增强效果显著改善。

4）交换时间和温度　根据应力松弛理论，对于不同化学组成的玻璃，只有采用合适的交换时间和温度，才能得到最大的表面应力，在强度曲线上出现极值（图5.3-6，图5.3-7）。若玻璃本身应变点高，交换温度也应提高。

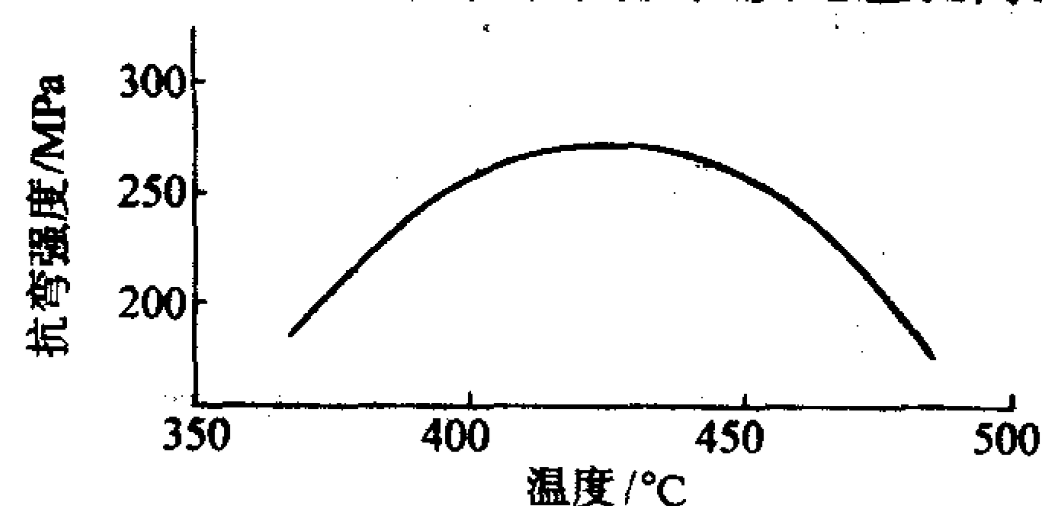


图 5.3-6　交换温度与抗弯强度的关系

5）外加电场、超声波、机械振动　外加电场是一种很显著的加速离子交换的方法。例如，普通的 $Na_2O-CaO-MgO-SiO_2$ 玻璃，在温度355℃，电压190 V的情况下，交换时间15 min，扩散深度可达22 μm，Na交换量达到80%。如电压不变，温度升高10℃，交换26 min后，离子扩散深度可达33.6 μm，Na交换量达到85%。如果不加电场，在365℃交换60 min，扩散深度仅为6.5 μm，Na交换量仅有18%。由此可见，外加电场加速离子交换速度效果极为明显。

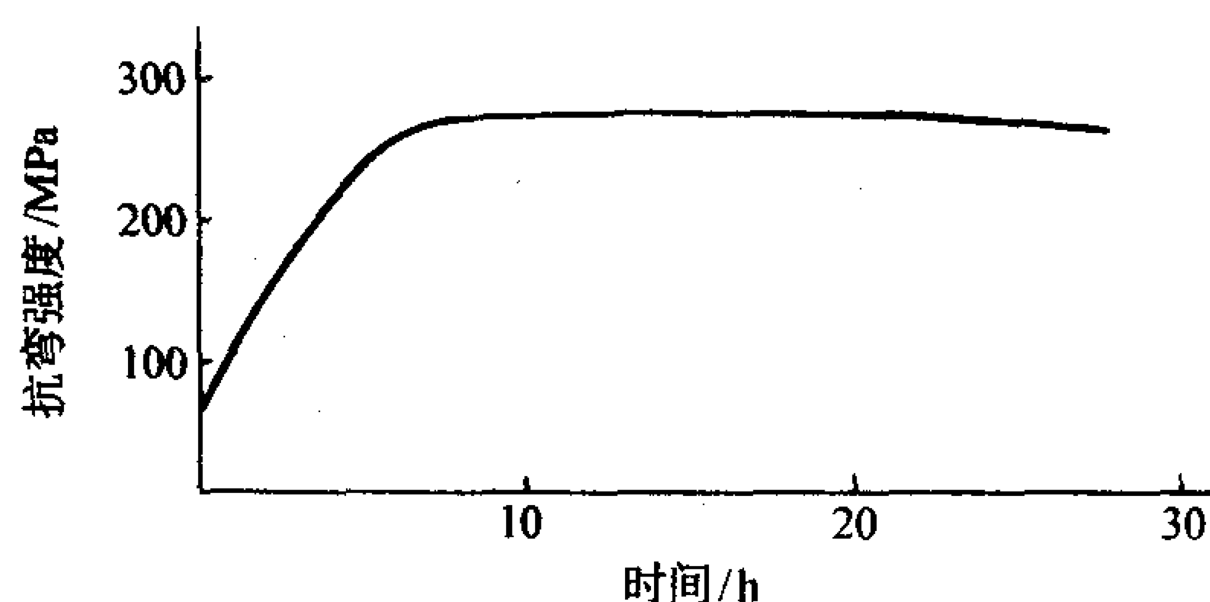


图 5.3-7　交换时间与抗弯强度的关系

用超声波来加速离子交换时，脉冲时间不少于0.1 s，两脉冲间隔时间不大于5 min。对黏度不大于10 Pa·s的熔盐，用机械振动加速交换效果也很好。

除了以上措施可以提高离子交换的效果外，还采用了两步法、三步法来提高增强效果。两步法、三步法可以是一种类型的离子交换，也可以是两种或两种以上的离子交换形式。

为了提高生产效率，可将传统的离子交换工艺改为在玻璃生产线上喷涂。在浮法平板玻璃生产线上喷涂50%的 K_3PO_4 水溶液，玻璃抗弯强度可提高3倍左右。

（4）化学钢化的特点和应用

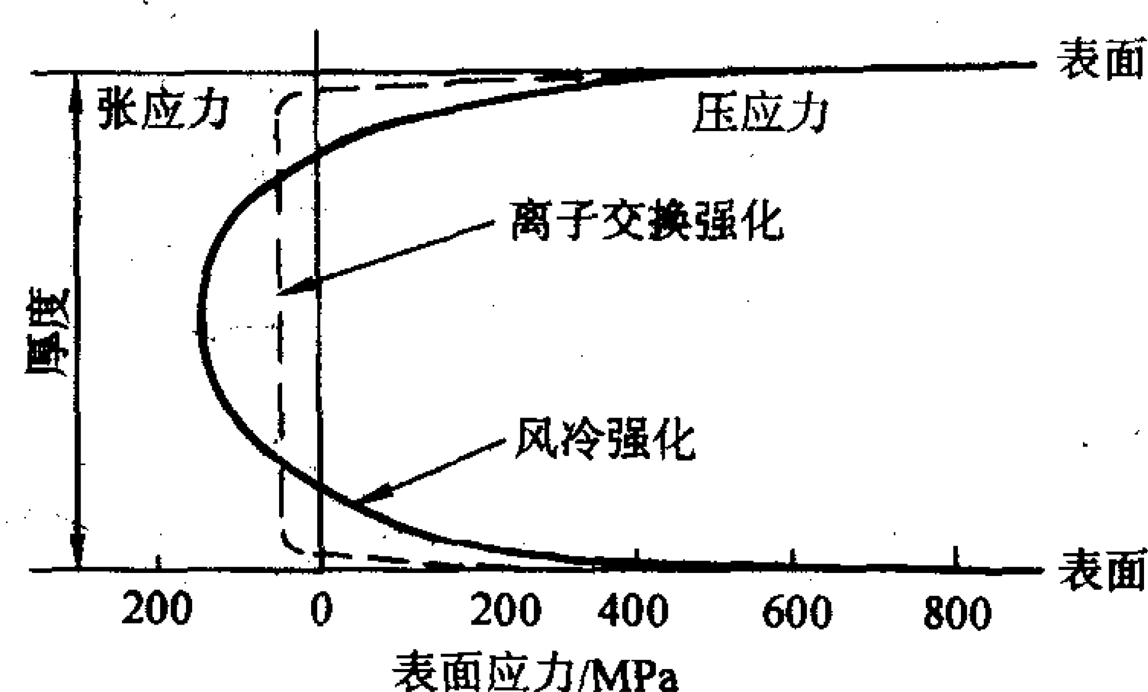


图 5.3-8　物理钢化与化学钢化表面应力比较

化学钢化与物理钢化相比，有许多独特之处：强度大，应力均匀（图5.3-8），表面结构致密，化学稳定性高，热稳定性好，无自爆，平整度好，不变形，对玻璃的厚度和形状没有要求，尤其适合增强3 mm以下的异形薄玻璃，不产生光畸变，适合于对玻璃光学性能要求较高的应用领域。另外，化学钢化玻璃可以进行切割、磨边、热弯、夹层等再加工。

化学钢化玻璃也有其不足之处，应力层薄，内部与其平衡的拉应力很小，玻璃破碎时也不会像物理钢化那样碎成细小的碎片。这一特点具有两面性，用作风挡玻璃时，破碎后产生较大的碎片，可以保持驾驶员视野，继续驾驶车辆，缺点是大块的碎片可能直接影响驾驶员的安全。

化学钢化玻璃性能优越，但是生产周期长、能耗大、成本高，所以目前主要用在宇宙飞船、军用飞机、民用飞机、高速列车、战斗车辆、舰船风挡和侧窗等高技术领域。另外，在要求高强度、轻量化的建筑玻璃方面也逐渐占领一定的份额，尤其是光学领域的用量在逐渐增大。

2.3　装饰玻璃

玻璃一直是居室门窗的重要装饰材料。近年来，一些装饰性强、艺术效果突出的新型装饰玻璃，如镀膜玻璃、热弯玻璃、镭射玻璃、彩绘玻璃、蒙砂玻璃、雕刻玻璃、镶嵌玻璃等，被广泛用于居室墙、地、顶及居室隔断，使玻璃已不再是普通的建筑材料。建筑装饰玻璃种类繁多，颜色、图案、形状多样，被设计师们运用到居室的各个地方，体现出

了不同的建筑风格和艺术效果。

2.3.1 制作工艺

装饰玻璃名目繁多，制作工艺各不相同，简单归纳如下。

1）在线加工　通过一定的成形或辅助设施，直接在平板玻璃生产线上获得装饰玻璃，如压花玻璃、夹丝网玻璃、波形玻璃、槽形玻璃等。

2）化学腐蚀　利用玻璃耐腐蚀性弱的特点，通过酸腐蚀玻璃表面，获得一类装饰玻璃，如刻蚀玻璃、毛玻璃、蒙砂玻璃、凹蒙玻璃、喷花玻璃、冰花玻璃、防眩玻璃等。

3）机械研磨　利用石英砂、金刚砂等磨料对玻璃表面进行研磨而获得装饰效果，如磨砂玻璃、磨光玻璃、喷砂玻璃等。

4）镀膜　在玻璃表面镀制功能、颜色不同的膜层，或者在玻璃之间放入带有图案的膜或纸制成夹层玻璃，如镀膜玻璃、无反射玻璃、减反射玻璃、玻璃镜、贴膜玻璃、夹膜玻璃、夹纸玻璃等。

5）施釉　在玻璃表面涂敷各种颜色的釉料，通过烧结制成装饰玻璃，如彩绘玻璃、釉面玻璃、玻璃墙面砖等。

6）雕刻　在专用的设备上，用磨轮在平板玻璃上磨出各种图案，也可以手工雕刻，如雕刻玻璃、刻花玻璃。

7）镶嵌　将彩色玻璃或有色金属分割成不规则的小块，再拼成各种图案，黏附在玻璃表面制成镶嵌玻璃。

8）光学　利用光学原理，使玻璃变化不同的色彩起到装饰效果，如变色玻璃、调光玻璃、镭射玻璃、七彩变色玻璃。

另外，还有一些特种玻璃，如石英玻璃、微晶玻璃、玻璃马赛克、玻璃大理石，也是常见的装饰玻璃品种。

2.3.2 几种装饰玻璃简介

1）压花玻璃　压花玻璃又称花纹玻璃或滚花玻璃，在双辊压延机的压辊面上雕刻有花纹，当玻璃液流经压辊时即被压延成压花玻璃，如图5.3-9所示。

按压花面划分，有单面压花玻璃和双面压花玻璃。按颜色划分，有白色、黄色、蓝色、红色、橄榄色等。按花纹图案划分，有植物图案，包括梅花、菊花、葵花、松花、海棠、葡萄、芙蓉、竹叶等；有装饰图案，包括夜空、银河、条纹、布纹等，市场上出售的压花玻璃图案类型接近40种。按厚度划分，2.2 mm的压花玻璃叫做薄压花玻璃，4 mm以上的称为厚压花玻璃，压花玻璃的厚度是指花纹最高点到玻璃的另一面之间的厚度。

由于形成了一定的花纹图案，起到了良好的装饰效果。压花玻璃具有透光不透明的特点，一般压花玻璃的透光度在60%～70%之间，光线透过凹凸不平的玻璃表面时产生漫反射，起到遮断视线的作用，根据花形的大小，花纹深浅的不同，而有不同的遮断视线的效果。广泛应用于宾馆、办公楼、会议室、浴室、厕所等需要透光装饰又需要遮断视线的场所及朝着街道的外窗、门等。

同样具有遮断视线效果的装饰玻璃有毛玻璃、蒙砂玻璃、凹蒙玻璃（图5.3-10）、磨砂玻璃等，玻璃表面被处理成均匀毛面，表面粗糙，使光线产生漫射，具有透光而不透视的特点，并能使室内光线变得柔和。主要用于需要透光而不透明的部位，如建筑物的厕所、浴室、办公室门窗等，需要隐秘而不受干扰的场所，可以隔断视线，柔和光环境。也可用作室内装修，如隔断、屏风、桌面、家具、装饰墙面或者灯具等。

2）磨砂玻璃　建筑上常用的磨砂玻璃是磨砂平板玻璃，将普通平板玻璃的一面或双面用金刚砂、硅砂、石榴石粉等常用的磨料或者磨具进行机械研磨或手工研磨，制成均匀粗糙的表面。也可以用氢氟酸溶液腐蚀加工而成。

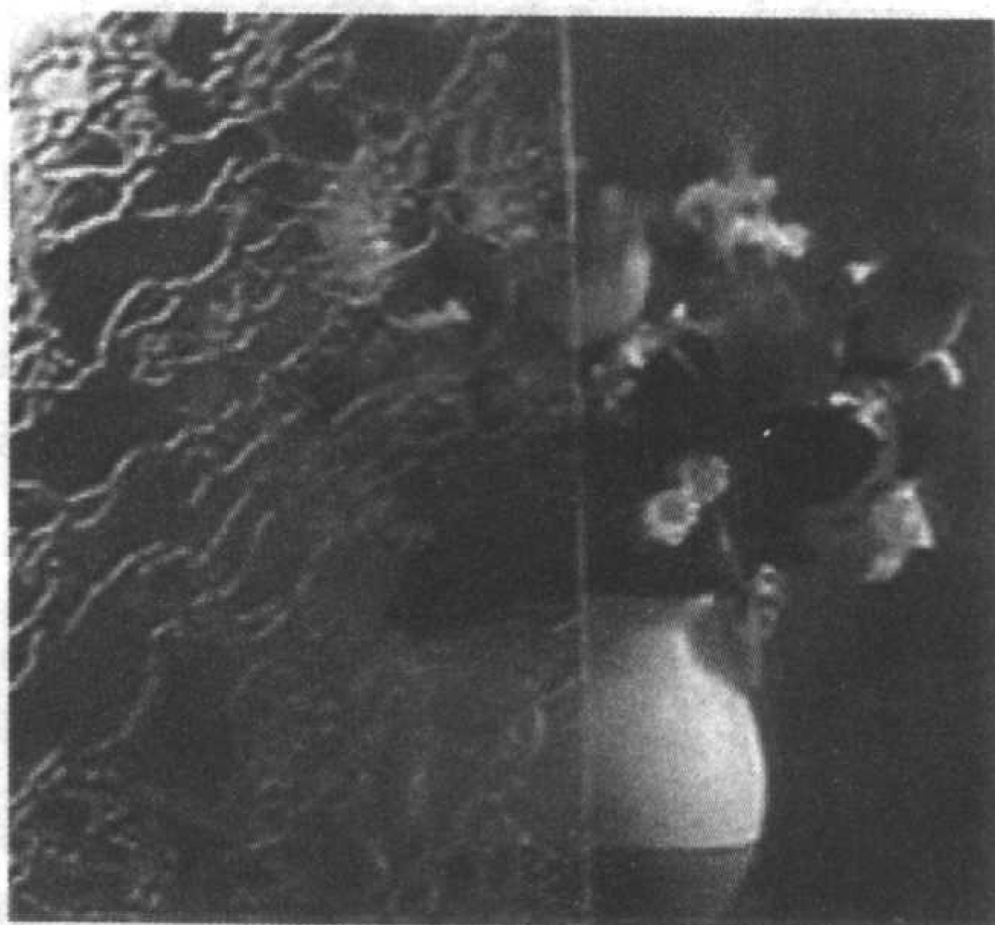


图5.3-9　压花玻璃

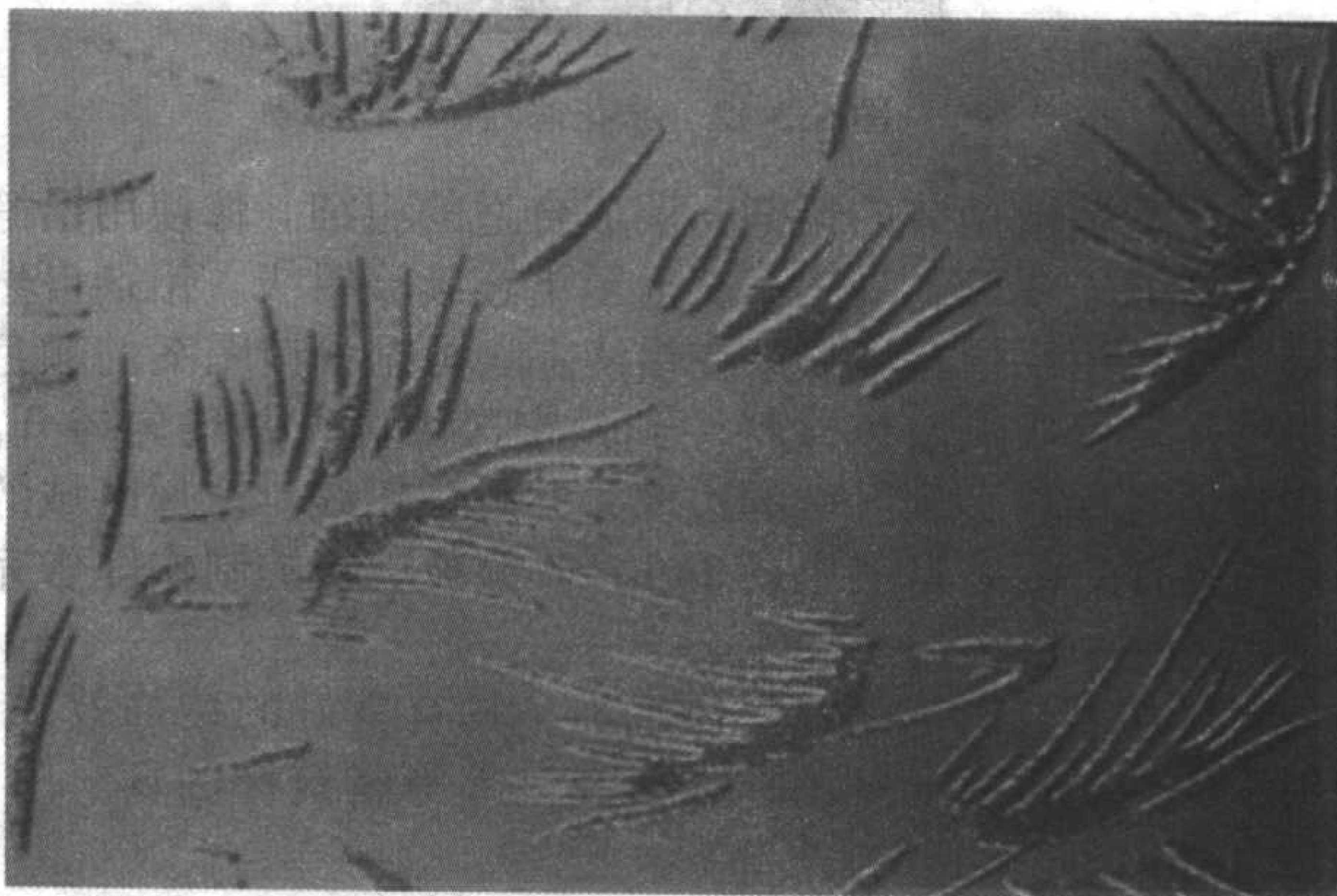


图5.3-10　凹蒙玻璃

如果按照预先在玻璃表面设计好的图案进行加工，即可制造磨花玻璃。由于玻璃表面被处理成均匀粗糙毛面，使射入光线产生漫射，具有透光而不透视的特点，并能使室内光线柔和。

磨砂玻璃主要用于透光而不透明、隐秘而不受干扰的部位，如建筑物的厕所、浴室、办公室门、窗、间隔墙等，可以隔断视线，柔和光环境。磨花玻璃可以根据用户设计的图案进行加工，图案清晰，美观典雅，具有强烈的艺术装饰效果。可以用来制作隔断、屏风、桌面、家具、装饰墙面和灯具、玻璃杯、花瓶等。另外，玻璃黑板也是其主要用途之一。

3）彩绘玻璃　彩绘玻璃（图5.3-11、图5.3-12）的原片可以是透明玻璃，也可以是玻璃镜。使用玻璃镜作原片时，将裁缝用的复写纸铺在玻璃镜面上，然后把设计好的图案展开铺在复写纸上，描下图案；如果用透明玻璃作原片时，可将图案纸展开用胶布粘在桌面上，然后将玻璃放在图案纸上对准描下图案。



图5.3-11　立体彩绘

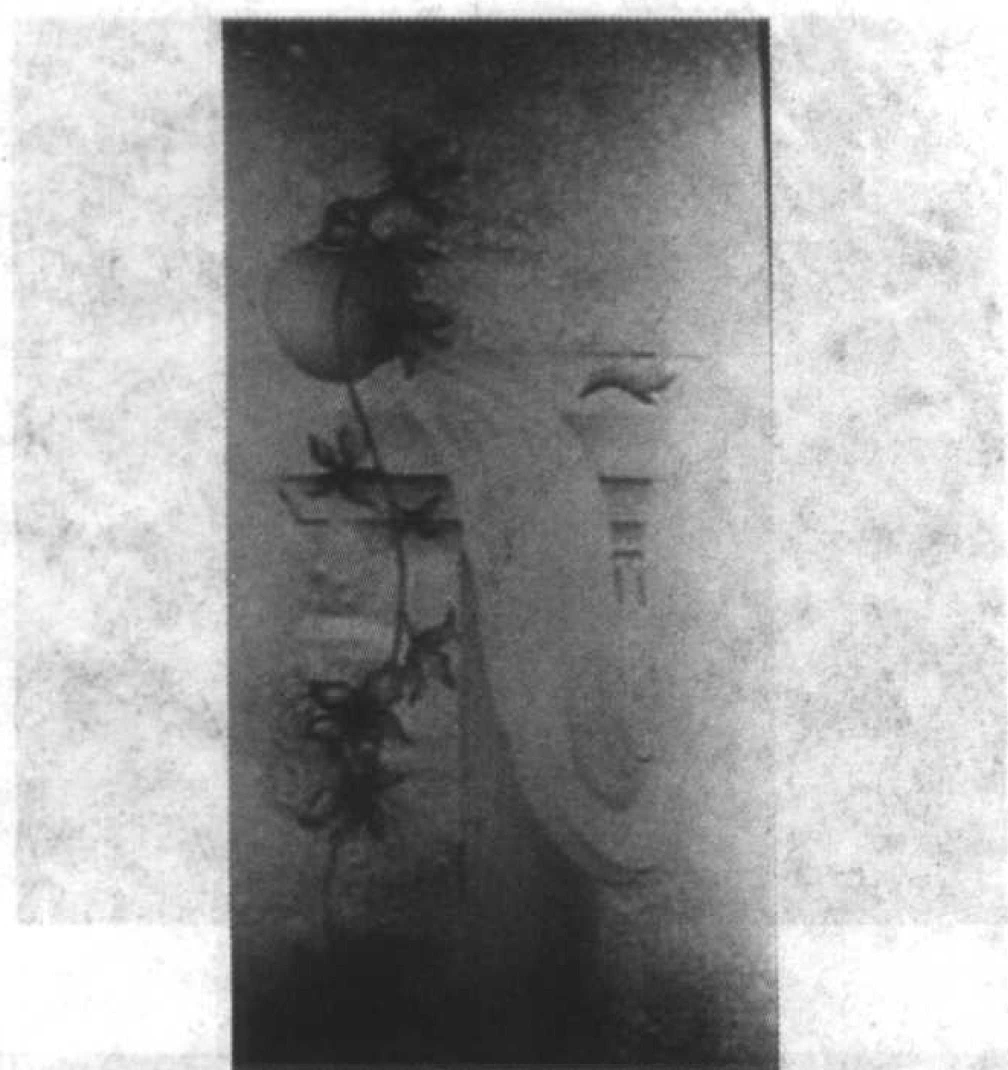


图 5.3-12　冰花彩绘

使用筒装或瓶装的铅剂，调成合适的粗细。像使用铅笔一样捏住瓶子或筒，沿图案从上至下连续涂铅线。铅剂自然干燥 24 h，用手指蘸银粉涂在铅线上。根据设计图案的颜色要求，用滴管吸取着色涂料注到预定区域内，并均匀摊开。要确保着色涂料达到区域的边缘，并触到铅线。全部区域的着色涂料涂完后，自然干燥 24 h，彩绘玻璃板的制作即告完成。

彩绘玻璃色彩艳丽、立体感强，具有良好的装饰效果，可用于饭店、舞厅、商场、酒吧、教堂等建筑物的窗、门、隔断及屏风等。

4）雕刻玻璃　雕刻玻璃是用磨轮在平板玻璃上磨出各种图案而制得的。

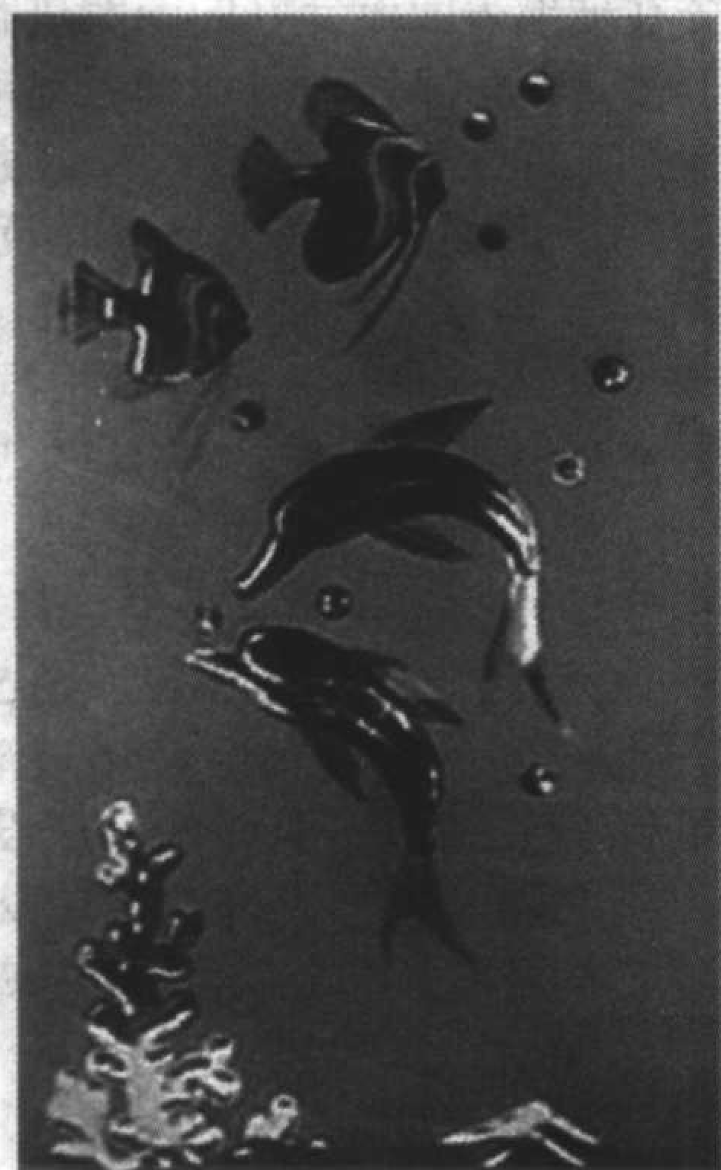


图 5.3-13　立体精雕

将设计好的图案用复写纸描在玻璃板上，也可以在玻璃板上直接刻花。工人手托玻璃，使玻璃表面绘有图案的部位与飞快转动的砂轮不断接触。也可以采用电脑自动雕刻机进行玻璃加工。当图案的所有结构都被砂轮打毛时，整个图案就被雕在玻璃上了。

雕刻玻璃的性能除透光（或透明透光）外，还具有独特的装饰性。雕刻玻璃的图案有多种，包括鸟兽、人物、植物等。

如图 5.3-13 和图 5.3-14 所示。喷砂玻璃图案线条清晰，图案规矩，而雕刻玻璃图案随意性大，图案比较活泼。

雕刻玻璃主要用于室内装饰，还可以用作建筑的门窗、天花板、隔断墙和屏风、走廊、楼梯间、柱子等部位的装饰。

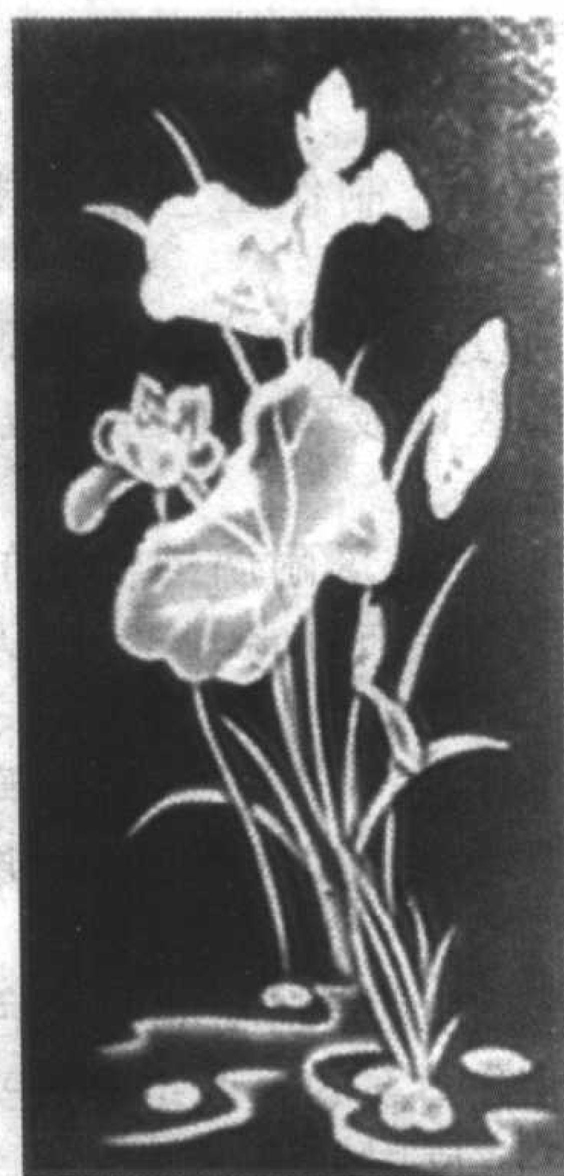


图 5.3-14　喷雕

5）镶嵌玻璃　镶嵌玻璃源于中世纪的欧洲，最初用于教堂的装饰，又被富裕家庭所采用，以后逐渐在世界各地发展。

镶嵌玻璃是将彩色玻璃分割成不规则的小块再拼成各种图案的一门艺术，各种具有装饰效果的玻璃都可以用来制作镶嵌玻璃，其中有压花玻璃、冰晶玻璃、水波纹玻璃、蒙砂玻璃、浮雕玻璃、彩绘玻璃、磨边玻璃、镜面玻璃等，玻璃的颜色也可以是多种多样的，如乳白色、蓝色、淡绿色、紫红色等。用黄铜或锡、铝条制成金属条框，可制作出透明或不透明的人像、花卉、树木以及其他几何图形——菱形、方形、圆形、椭圆形等多边形状图案组合。

镶嵌玻璃是装饰玻璃中具有随意性的一种，它可以将颜色、形状、透过率不同的玻璃，任意组合，合理地搭配创意，呈现不同的美感。装配在居室的厅堂、走廊、卧室、厨房及至卫生间的门框、窗户上，使环境别有情调，居室更具艺术氛围，如图 5.3-15 所示。



图 5.3-15　镶嵌玻璃

6）镭射玻璃　在玻璃表面上复合高稳定性的光学结构材料，并对该光学结构层进行特殊工艺处理，形成全息光栅或者其他图形的几何光栅，在光源照射下产生物理衍射的七彩光。在任何光源的照射下，随着光源入射角的变化和人的视角的不同，所产生的图案和色彩也不同，呈现出五光十色的变换，显得非常华贵、绚丽，给人以梦幻般的感受，装饰效果极其强烈。

以普通平板玻璃为基材制作的镭射玻璃，主要用在墙面、窗户、顶棚等部位的装饰，以钢化玻璃为基材制作的镭射玻璃，主要用于地面装饰。镭射玻璃的性能十分优良，其

中镭射玻璃夹层钢化地砖的抗冲击、耐磨、硬度等技术指标均优于大理石，接近花岗岩。在正常情况下使用寿命大于50年。主要用于酒店、文化娱乐设施、商店门面、大面积幕墙、柱面等装饰，也可用在民用住宅的顶棚、地面、墙面和封闭阳台的装饰，还可以制作家具、灯饰等。国内生产的镭射玻璃最大尺寸可达1 000 mm×2 000 mm。镭射玻璃的品种见表5.3-23。

表5.3-23 镭射玻璃的品种

品种	说明	用途
单层镭射玻璃	背面复合0.5~1.0 mm的铝板	高层建筑外墙装饰
单层无铝箔	背面无复合材料	室内装饰
单层有铝箔	背面复合铝箔	室外装饰
夹层镭射玻璃	多种颜色、半透明、半反射夹层	室外装饰
夹层钢化地砖	多种颜色、半透明、半反射夹层	地面装饰
安全夹层柱面	各种花色图案夹层	圆形柱面装饰

七彩变色玻璃与镭射玻璃具有相同的装饰效果，可以在不同的角度、不同的光线下变幻出不同的色彩，无论是阳光还是灯光，都会产生五彩缤纷的景象。在装饰玻璃领域中，七彩变色玻璃是具有时代性、豪华性、高雅性、美观性的新型产品。主要用于建筑门、窗、地面装饰及大型室外景观的设置，如图5.3-16、图5.3-17所示。

7）玻璃大理石　玻璃大理石是具有天然大理石的色彩、纹理、光泽度的一种玻璃制品，主要用于宾馆、写字楼、酒店、娱乐场所及家庭的中高档装饰，如图5.3-18所示。玻璃大理石有两种制造方法，一种是在平板玻璃表面制作图案，另一种是直接熔铸成形。

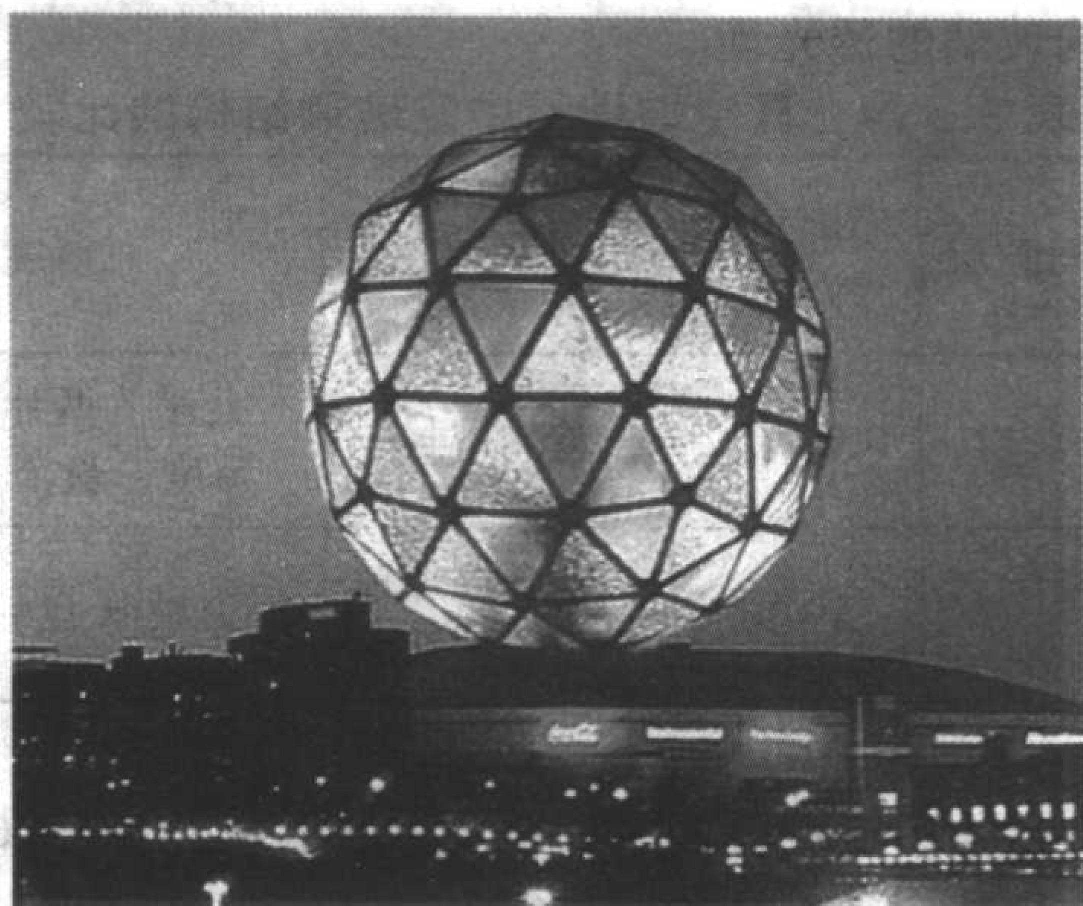


图5.3-16 七彩玻璃球



图5.3-17 七彩玻璃地砖



图5.3-18 玻璃大理石

2.3.3 装饰玻璃的发展趋势

近年来，家装材料品种越来越多，并向“健康、环保、安全、实用、美观”方向发展。也就是说在玻璃品种不断扩充的同时，玻璃的性能也趋向于多元化，今后，建筑装饰玻璃有如下的发展方向。

1）多功能复合型　单一产品集多种功能于一身，最有效利用资源，满足多方面的要求。如镀膜玻璃，它兼有遮阳、节能和装饰三重功能。

2）生态环境材料型　未来建材应该是对资源和能源消耗少、对生态环境污染小、再生利用率高、与环境协调共存的一类材料，如“自洁”玻璃，兼有去污和自洁的功能，光催化作用还可以杀灭表面附着的微生物，适合用在建筑物的门、窗、卫生间及卫生洁具。

3）智能型　随着智能建筑的兴起，从通信自动化、办公自动化和管理自动化方面要求建筑装饰材料也具有感觉、处理和执行（驱动）功能，起到自诊断、自适应和自修补（自愈合）的作用。目前，智能型建材的发展较为滞后，建材的智能化是今后研发的方向。

2.4 真空玻璃

2.4.1 真空玻璃的结构

真空玻璃的结构类似中空玻璃，区别在于中空玻璃的两层玻璃间是干燥空气或惰性气体，而真空玻璃中间是真空的。由于真空玻璃内外的压差接近一个大气压，所以不能采用密封胶来密封，也不易生产大板面的真空玻璃。真空玻璃和中空玻璃结构的比较见表5.3-24。

真空玻璃是将两片平板玻璃用低熔点玻璃将四边密封起来。一片玻璃上有排气管，排气管与该片玻璃也用低熔点玻璃密封。两片玻璃间隙为0.1~0.2 mm。为使玻璃在真空状态下承受大气压的作用，两片玻璃板间放有微小支撑物，支撑物用金属或非金属材料制成，均匀分布。支撑物非常小，

不会影响玻璃的透光性。

表 5.3-24 真空玻璃和中空玻璃结构的比较

名称	间隙层	空隙尺寸/mm	四周密封方式	总厚度
真空玻璃	真空	0.1~0.2	玻璃熔封	几乎为两片玻璃厚度，最薄 6 mm
中空玻璃	空气或氩气	6~18	铝合金框加树脂胶粘剂	最薄 12 mm

2.4.2 真空玻璃类型

真空玻璃组成结构的不同形成了具有不同性能的真空玻璃品种，另外，真空玻璃还可以与另一片玻璃组合成中空玻璃，即超级真空玻璃。目前国内生产真空玻璃的厂家有北京新立基真空玻璃公司及其子公司青岛新立基真空玻璃公司。真空玻璃主要品种见表 5.3-25 和表 5.3-26。

表 5.3-25 新立基真空玻璃主要品种

玻璃品种	厚度/mm	最大尺寸/mm	最小尺寸/mm
普通真空玻璃	6	1 700×800	300×200
标准真空玻璃	7、8		
普通超级真空玻璃	19、22		
标准超级真空玻璃	20、23		
隔热超级真空玻璃	20、23		

表 5.3-26 日本板硝子真空玻璃主要品种

品种		颜色、类型		公称厚度/mm	最大尺寸/mm	最小尺寸/mm
真空玻璃	标准型	无色	透明	6、8、10	2 400×1 350	350×200
			不透明	6、10	1 800×1 200	
	DX	绿色	透明	6、10	1 320×950	
	夹丝型	夹丝玻璃	透明	9.8	2 400×1 350	
			不透明		1 800×1 200	

2.4.3 真空玻璃的主要性能

1）隔热性能 真空玻璃具有非常好的保温性能，保温原理和热水瓶接近：玻璃周边密封材料起到瓶塞的作用，用来阻止空气对流，而且真空层隔绝了热传导。研究发现，用两层 3 mm 厚的玻璃制成的真空玻璃与普通双层玻璃对比，一侧 50℃高温条件下，真空玻璃另一侧外表面与室温相同，而普通双层玻璃另一侧则烫手。如果使用热反射玻璃制作真空玻璃，能降低辐射传热，取得更好的保温隔热效果。具体如表 5.3-27 和表 5.3-28 所列。

表 5.3-27 新立基真空玻璃的隔热性能

玻璃品种	厚度/mm	热阻/m^2·K·W^{-1}	K值/W·(M^2·K)$^{-1}$
普通真空玻璃	6	0.20	2.8
标准真空玻璃	7、8	0.56	1.4
普通超级真空玻璃	19、22	0.34	2.0
标准超级真空玻璃	20、23	0.68	1.2
隔热超级真空玻璃	20、23	0.84	1.0

2）防结露性能 由于真空玻璃隔热性能好，室内一侧玻璃表面温度不容易下降，所以即使室外温度很低，也不易结露。表 5.3-29 是单片玻璃、中空玻璃、真空玻璃发生结露时室外温度的比较（室内自然对流、室外风速 315 m/s）。

表 5.3-28 日本板硝子真空玻璃隔热性能

项目		保温系列标准真空玻璃					防火系列夹丝真空玻璃		隔热保温系列真空玻璃 DX		中空玻璃	单片玻璃
		透明			不透明		透明	不透明	透明		透明	透明
公称厚度/mm		6	8	10	6	10	9.8	9.8	6	10	12	3
玻璃结构	玻璃种类/mm	透明 3	透明 4	透明 5	磨砂 3	磨砂 5	夹丝磨光 6.8	夹丝磨光 6.8	阳光控制 3	阳光控制 5	透明 3	透明 3
	真空层/mm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	中空层 6	—
	玻璃种类/mm	Low-E3	Low-E4	Low-E5	Low-E3	Low-E5	Low-E3	Low-E3	Low-E3	Low-E5	透明 3	—
传热系数	W/(m^2·K)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	3.4	6.0
	kcal/(m^2·h·℃)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	2.9	5.1

表 5.3-29 单片玻璃、中空玻璃、真空玻璃防结露性能比较

室内湿度	种类	发生结露时室外的温度/℃	
		室温 10℃	室温 20℃
60%	单片玻璃	0	8
	中空玻璃	-9	-1
	真空玻璃	-26	-21
70%	单片玻璃	2	12
	中空玻璃	-3	5
	真空玻璃	-15	-8
80%	单片玻璃	5	15
	中空玻璃	2	11
	真空玻璃	-6	2

从上表可以看出真空玻璃的防结露性能优于中空玻璃、单片玻璃，而且真空玻璃中间是真空层，不会像中空玻璃一样，在降温时出现内结露现象，影响采光和视野的清晰。

3）隔声性能 由于真空玻璃特有的构造，在整个音域范围内都可实现良好的隔声，声音透过损失测定值可达 JIS30 等级（日本）。在降低外界噪声传入的同时，室内的声音也不易外传，总的隔声效果比中空玻璃好。

4）抗风压性能 真空玻璃中的两片玻璃，通过支撑物牢固地压在一起，具有同等厚度的单片玻璃相近的刚性，一般来说它的抗风压性能是中空玻璃的 1.5 倍。表 5.3-30 列出了真空、中空、单片允许载荷比较。

表 5.3-30 真空、中空、单片允许载荷比较（引用日本板硝子数据）

玻璃品种	真空玻璃总厚度/mm	允许载荷/Pa
真空玻璃	6	3 600
	8	5 760
	10	8 400
	9.8（夹丝）	7 100
中空玻璃	12	2 363
浮法玻璃	3	1 575
	5	3 375

5）透光性（表5.3-31）

表5.3-31 真空玻璃的透光性

玻璃品种	可见光		太阳光		遮阳系数
	透射比	反射比	透射比	反射比	
普通真空玻璃	81.56	16.88	74.21	14.99	0.87
标准真空玻璃	74.55	19.30	62.24	16.44	0.76
普通超级真空玻璃	74.20	22.47	62.62	17.42	0.76

注：该数据由国家玻璃质检中心提供。

6）耐久性　真空玻璃是一种新产品，目前国内外尚无相应的标准，更无相应的测试方法。目前暂参照GB/T 11944中空玻璃标准而进行紫外线照射、气候循环、高温高湿度实验，参照GB/T 10294《绝热材料稳态热阻有关特性的制定》以真空玻璃热阻的变化来考察其环境适应性，具体见表5.3-32所示。

表5.3-32 普通真空玻璃环境实验结果

类别	检测项目	试样处理	检测条件	检测结果	热阻变化
紫外线照射	热阻/$m^2\cdot K\cdot W^{-1}$	(23±2)℃，60%±5%RH条件下放置7 d	平均温度14℃	0.223	-1.3%
		浸水-紫外光照600h后，(23±2)℃，60%±5%RH条件下放置7 d		0.220	
气候循环试验	热阻/$m^2\cdot K\cdot W^{-1}$	(23±2)℃，60%±5%RH条件下放置7 d	平均温度13℃	0.216	0.5%
		(-23±2)℃下500 h，23±2℃，60%±5%RH条件下放置7 d		0.220 0.217	
高温高湿试验	热阻/$m^2\cdot K\cdot W^{-1}$	(23±2)℃，60%±5%RH条件下放置7 d	平均温度13℃	0.214	-2%
		250次热-冷却循环 (23±2)℃，60%±5%RH条件下放置7 d 循环条件：加热(52±2)℃，RH<95%，(140±1) min，冷却(25±2)℃，(40±1) min		0.210	

注：RH为相对湿度。

2.4.4 真空玻璃的应用

鉴于真空玻璃具有隔热、降噪、防结露、抗风压的性能，适宜用于建筑物、办公楼、宾馆、医院、学校等公共设施的门窗玻璃。另外，用在冷柜上，与中空玻璃相比，可以节能20%，同时，由于中间是真空层，还可以克服冷柜在高原低气压地区常出现的"涨裂"现象。

2.5 夹层玻璃

夹层玻璃是两片或两片以上的平板玻璃之间夹有机胶片，经加热、加压黏合而成的玻璃复合制品（图5.3-19）。夹层玻璃的原片可以是普通平板玻璃、钢化玻璃、镀膜玻璃、吸热玻璃、彩色玻璃等。

2.5.1 生产工艺

夹层玻璃的生产方法主要有干法和湿法两种。

1）干法　干法是将聚乙烯醇缩丁醛（PVB）或聚氨酯（PU）胶片夹在两层或多层玻璃之间，放入高压釜内热压制成夹层玻璃，又称为"胶片热压法"。

干法适合于大批量生产，具有强度高，光畸变小，质量稳定的特点。

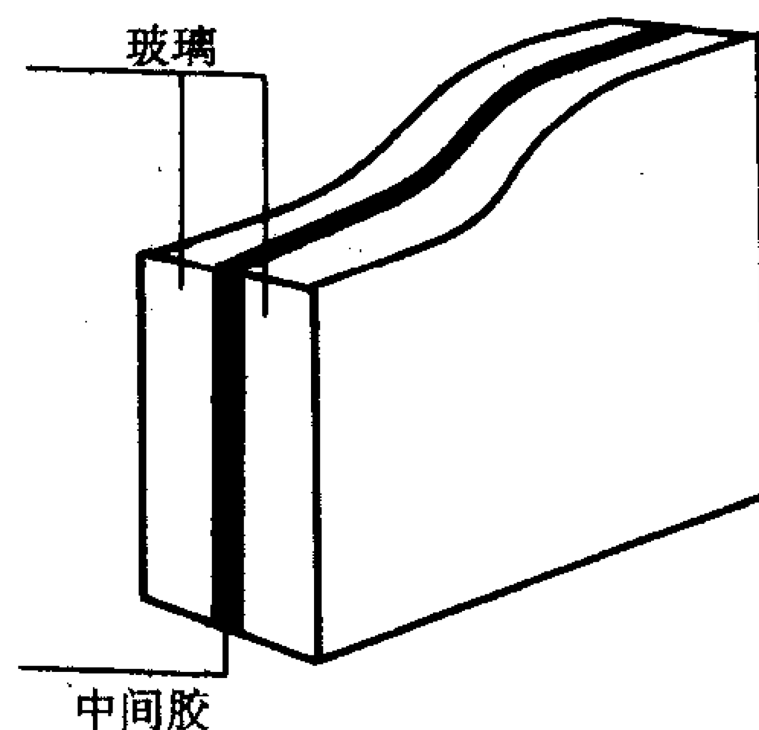


图5.3-19 夹层玻璃的结构示意图

2）湿法　湿法是将配制好的粘接剂浆液灌注到两片或多片玻璃中间，通过加热聚合或光照聚合而成，称"灌浆法"或"湿法"。

湿法适合小批量生产，玻璃尺寸不受胶片和高压釜的尺寸限制，但工艺过程不易控制。

2.5.2 夹层玻璃的性能

1）安全特性　夹层玻璃能抵挡外力撞击，减少玻璃破碎，即使玻璃碎了，碎片仍会与PVB胶片粘在一起，可避免因玻璃掉落造成人身体伤害或财产损失。

2）保安防范特性　夹层玻璃对人身和财产具有保护作用。标准的"二夹一"结构的夹层玻璃能抵挡一般冲击物的穿透，用PVB胶片特制的夹层玻璃能抵挡住枪弹、炸弹和暴力的冲击。

3）隔声特性　PVB胶片具有对声波的阻尼作用。夹层玻璃在建筑上使用能有效的控制声音的传播，起到良好的隔声效果。各种夹层玻璃的声音传播损失等级（STC）见表5.3-33。

表5.3-33 各种夹层玻璃的声音传播损失等级（STC）

	总厚度/mm	内玻璃厚度/mm	PVB胶片厚度/mm	外玻璃厚度/mm	STC（100~5 000 Hz）/dB
简单夹层玻璃	6.76	3	0.76	3	35
	9.76	6	0.76	3	36
	10.52	6	1.52	3	37
	12.76	6	0.76	6	38
	13.52	6	1.52	6	39
	16.76	10	0.76	6	40
	19.52	12	1.52	6	41

	总厚度/mm	内玻璃厚度/mm	空气厚度/mm	外玻璃厚度/mm	STC（100~5 000 Hz）/dB
复合夹层玻璃	24.76	6.76 mm夹层玻璃	12 mm	6	39
	23.76	6.76 mm夹层玻璃	12 mm	5	39
	28.76	10.76 mm夹层玻璃	12 mm	6	40
	36.76	6.76 mm夹层玻璃	25 mm	5	42
	61.76	6.76 mm夹层玻璃	25 mm	5	45
	111.76	6.76 mm夹层玻璃	50 mm	5	48
	117.76	12.76 mm夹层玻璃	100 mm	5	9
	25.52	6.76 mm夹层玻璃	12 mm	6.76 mm夹层玻璃	42
	119.52	12.76 mm夹层玻璃	100 mm	6.76 mm夹层玻璃	51

4）控制阳光和防紫外线特性　夹层玻璃能有效减弱太阳光的透射，防止眩光，避免色彩失真，使建筑物获得良好的美学效果。夹层玻璃还有阻挡紫外线的功能，可保护家具、陈列品或商品免受紫外线辐射而发生褪色。

另外，通过设计与选材，夹层玻璃还可以具有电磁屏蔽、防火、防盗等功能。

2.5.3　产品质量要求（GB 9962—1999）

1）外观质量　夹层玻璃不允许有裂纹；表面存在的划伤和蹭伤不能影响使用；存在爆边的长度或宽度不得超过玻璃的厚度；不允许存在脱胶现象；气泡、中间层杂质及其他可观察到的不透明的允许存在个数见表5.3-34。

表5.3-34　夹层玻璃表面对点缺陷的要求

缺陷尺寸 λ/mm	0.5<λ≤1.0	1.0<λ≤3.0			
板面面积 S/m²	S不限	S≤1	1<S≤2	2<S≤8	S≥8
允许的缺陷数 玻璃层数 2层	不得密集存在	1	2	1/m²	1.2/m²
3层		2	3	1.5/m²	1.8/m²
4层		3	4	2/m²	2.4/m²
≥5层		4	5	2.5/m²	3/m²

注：1. 小于0.5 mm的缺陷不予以考虑，不允许出现大于3 mm的缺陷。
2. 当出现下列情况之一时，视为密集存在：
a）两层玻璃时，出现4个或4个以上的缺陷，且彼此相距不到200 mm；
b）三层玻璃时，出现4个或4个以上的缺陷，且彼此相距不到180 mm；
c）四层玻璃时，出现4个或4个以上的缺陷，且彼此相距不到150 mm；
d）五层以上玻璃时，出现4个或4个以上的缺陷，且彼此相距不到100 mm。

2）尺寸允许偏差（表5.3-35）　对矩形夹层玻璃制品来说，当边长小于2 400 mm时，其对角线偏差不得大于4 mm。边长超过2 400 mm的制品、多层制品、原片玻璃总厚度超过24 mm的制品、使用钢化玻璃做原片玻璃的制品及其他特殊形状的制品，其尺寸允许偏差由供需双方商定。

表5.3-35　边长的允许偏差　mm

总厚度 D	长度或宽度 L	
	L≤1 200	1 200<L<2 400
4≤D<6	+2 −1	— —
6≤D<11	+2 −1	+3 −1
11≤D<17	+3 −2	+4 −2
17≤D<24	+4 −3	+5 −3

3）叠差（表5.3-36）

4）厚度及厚度偏差　对于多层制品、原片玻璃总厚度超过24 mm及使用钢化玻璃作为原片时，其厚度允许偏差由供需双方商定。

干法夹层玻璃的厚度偏差不能超过构成夹层玻璃的原片允许偏差和中间层允许偏差之和。中间层总厚度小于2 mm时，其允许偏差不予考虑。中间层总厚度大于2 mm时，其允许偏差为±0.2 mm。

表5.3-36　最大允许叠差　mm

长度或宽度 L	最大允许叠差 δ
L≤1 000	2.0
1 000≤L<2 000	3.0
2 000≤L<4000	4.0
L≥4 000	6.0

湿法夹层玻璃的厚度偏差不能超过构成夹层玻璃的原片允许偏差和中间层的允许偏差之和。中间层的允许偏差见表5.3-37。

表5.3-37　湿法夹层玻璃中间层的允许偏差　mm

中间层厚度 d	允许偏差 δ
d<1	±0.4
1≤d<2	±0.5
2≤d<3	±0.6
d≥3	±0.7

5）弯曲度　平面夹层玻璃的弯曲度不超过0.3%。使用夹丝玻璃或钢化玻璃制作的夹层玻璃，弯曲度由供需双方商定。

2.5.4　产品规格

夹层玻璃的中间层厚度为0.38～1.52 mm，一般为0.38 mm或0.76 mm。国内用做夹层玻璃的原片有多种厚度，常见的有3 mm、5 mm、6 mm和8 mm等。

目前我国有数十条夹层玻璃生产线，大多采用国际先进的玻璃技术和生产设备制造夹层玻璃，其生产工艺主要是干法，所能制造的夹层玻璃的最大尺寸取决于高压釜的直径。用引进生产线，具有较大生产规模的厂家有深圳的中国南方玻璃公司、汕头的金刚玻璃有限公司、秦皇岛的中国耀华、洛玻集团、上海皮尔金顿等。

2.5.5　夹层玻璃的防护

夹层玻璃的使用寿命是由玻璃之间胶片的状态决定的。采取以下措施可以在安装、使用过程中确保胶片状态的完好：安装前应确定玻璃的尺寸，不提倡现场切割，因为这样做相当困难，而且易造成玻璃破损；在温度高于80℃的场合不宜使用夹层玻璃，因为这种环境下胶片容易起泡，使玻璃失效；制作外窗和外门时，不要将夹层玻璃的边缘暴露在外，否则边缘进水，将引起脱胶，因此，安装结构应设排水孔，同时用密封胶密封槽口；在清洗时不要使用有机清洁剂，否则，一旦进入玻璃边缘，会使胶片老化。

2.5.6　夹层玻璃的应用

由于夹层玻璃具有很高的抗冲击强度和使用安全性，因而适用于建筑物的门、窗、天花板、地板和隔墙；工业厂房的天窗；商店的橱窗；幼儿园、学校、体育馆、私人住宅、别墅、医院、银行、珠宝店、邮局等保存贵重物品建筑及玻璃易破碎建筑的门、窗等。

2.6　镀膜玻璃

镀膜玻璃是在表面镀覆金属或金属氧化物薄膜的玻璃，是一类玻璃的总称。从工艺角度分为在线镀膜和离线镀膜。

2.6.1　镀膜工艺

1）喷涂法　喷涂法是一种在线镀膜工艺。在浮法玻璃生产线上，玻璃进入退火窑时，通过喷枪将金属化合物的溶液或粉状物料喷射到热玻璃表面，溶液或粉料受热发生一系列分解，在玻璃表面沉积一层金属氧化物薄膜，经过退火窑后膜层烧附在玻璃表面。

喷涂法有喷液法和喷粉法两种工艺。喷液法主要用来制作氧化铁、氧化钴、氧化镍的混合膜（咖啡色）；氧化钛膜（青铜色）；氧化锡膜及氧化锡和氧化钛的混合膜。喷粉法主要制作金属氧化物膜，属于阳光控制膜或热反射膜，可见光反射率为20%～40%，太阳辐射能的反射率为10%～30%。喷粉法制备的膜层颜色有咖啡色、青铜色、绿色、浅灰色、无色等十余种。

2）真空蒸镀法　某一温度下，环境压力达到某种金属的饱和蒸气压时，该金属将蒸发。在真空条件下，达到饱和蒸气压的温度将大大降低。例如，铝在大气中需要加热到2 467℃才能大量蒸发，而在真空度为10^{-4} Pa的条件下，加热到768℃，铝就可以蒸发。真空蒸镀就是利用的这一原理。

将玻璃基片置入真空室中，成膜材料（一般用金属丝）放入真空室中的钨丝圈内，待真空室抽至高真空（一般为$5\times10^{-2}\sim1.3\times10^{-3}$ Pa）后，向钨丝圈通电。在此真空度下，钨丝产生的高温使金属丝蒸发，在玻璃表面沉积形成一层具有一定粘结强度的金属膜。

真空蒸镀所用的蒸发材料以金属为主，合金次之，化合物则很少用。常用的金属有铝、铬、铜、镍、钯、金、钛、锌等。真空蒸镀法主要用来制作玻璃镜和热反射玻璃。

3）溶胶凝胶法　将玻璃板浸入无机盐或羟氧基化合物的有机溶液中，一定时间后，把玻璃缓慢拉出，其表面被一层水化物所覆盖。经过350～400℃的热处理，在玻璃表面形成一层金属氧化物薄膜。常用的无机盐有氯化物、硝酸盐、乙酸盐等，常用的有机溶剂是乙醇、丙酮和水。

用溶胶凝胶工艺可以生产热反射玻璃、减反射玻璃、低辐射玻璃、汽车后视镜等。溶胶凝胶法制备的膜层的耐久性不如热喷涂的膜，提高热处理温度能改善膜的耐久性，但500℃时玻璃表面的碱离子会扩散，使膜层成分改变，造成玻璃的光学性能降低。

4）真空气相沉积　真空气相沉积是借助真空镀膜机来实现的。在真空室内，当真空度达到10^{-2} Pa后，激光或电子束冲击金属膜材料，使金属气化沉积到玻璃表面上成膜。

真空气相沉积法可以生产热反射玻璃、低辐射玻璃和玻璃镜。

5）化学气相沉积　化学气相沉积是利用气相物质之间的化学反应在基体表面上形成固态薄膜的成膜技术。化学气相沉积可以离线操作，也可以在线实现。

化学气相沉积生产的薄膜玻璃，其膜层牢固，耐磨性好，颜色均匀，耐酸、耐碱、耐盐性能好，可以钢化及热弯，膜层及其颜色均不变化。

目前，化学气相沉积法只适宜于生产阳光控制膜玻璃。

6）真空磁控溅射法　真空磁控溅射法是由真空溅射法发展而来，在溅射装置中增加磁场以控制电子运动的方向。真空室被抽真空，然后向真空室内充入工作气体（一般为氩气），当真空室的压力达到$10^{-4}\sim10^{-5}$ Pa时，在阴极前面产生辉光放电，氩气发生电离，产生氩离子和电子，形成等离子区，氩离子在正交电磁场的作用下冲向阴极，在到达阴极前轰击靶材，产生中性原子和二次电子，中性原子在玻璃上沉积成膜，二次电子被磁场束缚在等离子区与氩原子碰撞，产生更多的氩离子，用于轰击靶材，如此循环，随着二次电子的不断碰撞，能量逐渐减弱，能量耗尽时，被阳极吸引而导出真空室。

如果向真空室内通入氧气、氮气、硫化氢、甲烷气体等反应气体，金属靶材溅射出的原子与这些气体进行反应，形成氧化物、氮化物、碳化物，沉积在玻璃表面就形成了氧化物、氮化物、碳化物膜层。

真空磁控溅射法制备的膜层纯度高，膜层与基片的附着力强，膜厚的可控性和重复性好，溅射速率快，基片温度低，除了镀制金属膜外，还可以制造合金膜，半导体膜。

磁控溅射法可以生产阳光控制玻璃、低辐射玻璃、玻璃镜、导电玻璃，反射玻璃、低辐射阳光控制膜玻璃等，如用钢化玻璃做原片，还可以生产钢化镀膜玻璃。

2.6.2 镀膜玻璃品种及性能

（1）热反射玻璃（阳光控制玻璃）

在透明玻璃上镀制1～3层适当厚度的膜层，玻璃的透射率、反射率即发生显著变化，对可见光及太阳辐射能的透射率降低、反射率增高，此种玻璃称之为阳光控制玻璃，或又称为热反射玻璃。

热反射玻璃的膜层由3层组成，第一层SnO_2膜，其厚度决定镀膜玻璃的颜色，随着厚度的增加，一次呈现灰色、黄色、青铜色、蓝色、绿色。中间层是Cr-CrN混合膜层，对阳光控制玻璃的透射率、反射率起主导作用，是膜系的主要功能层。第三层是SnO_2膜，起到保护中间膜的作用，另外，增加了整个膜层的厚度，对整个膜系的反射率也有一定的影响。

1）性能　热反射玻璃对太阳辐射具有较高的反射能力，反射率可达20%～40%，可节省室内空调的能源消耗。同时具有较好的遮阳性能，使室内光线柔和舒适。热反射玻璃具有单向透视功能，通常单面镀膜的热反射玻璃迎光的一面具有镜子特性，背面则可以透视。另外，这种反射层的镜面效果和色调对建筑物的外观装饰效果良好。多数热反射玻璃的膜层并不很结实，应该尽量避免单片使用，最好是使用热反射中空玻璃，外层使用热反射玻璃，膜层朝向内侧，即可达到节能效果，又能保护膜层不受损伤。

表5.3-38　建筑用玻璃性能比较

品种	*LT*/%	*LR*/%	*K*值	*SC*	相对增热	*SF*
普通透明玻璃	89	8	1.04	0.95	204	0.84
在线热喷涂玻璃	51	30	0.95	0.76	162	0.65
凝胶法浸渍膜玻璃	40～50	25～30	0.85～1.00	0.65～0.75	95	0.5～0.7
真空溅射镀膜玻璃	8～40	12～50	0.85～0.95	0.23～0.70	60～122	0.4～0.7
低辐射玻璃	77	14	0.31～0.35（冬季）	0.66～0.73	138～150	0.85～0.92
吸热玻璃	44～45	—	—	0.69～0.72	—	0.6～0.8

表5.3-38中，*LT*为光透射率，玻璃透射的光通量与光源束的入射光通量之比，该指标仅仅指可见光，波长范围为380～780 nm。*LR*为光反射率，玻璃反射的光通量与入射光通量之比。*K*为热传导系数，在单位时间内，每平方米玻璃在温差每度条件下热量的传递量。热传导系数是重要设计参数，*K*值越低，说明在一定时间内和一定温度下经玻璃传递

的热量就越少。*SC* 为遮阳系数，太阳能通过某一种玻璃进入室内的总量与通过厚度3 mm的普通无色玻璃的总量之比，即：遮阳系数 = *G*/0.89，式中，*G* 为通过某一种玻璃的太阳能总量；0.89为通过3 mm厚的普通无色玻璃的太阳能总量。*SF* 为太阳能因子，穿过玻璃进入室内的总太阳能量与入射能量之比，又称为总能量透射，这一总能量是直接透射（*DET*）和玻璃吸收能（*EA*）向室内再辐射的能量之和。

国内外热反射玻璃的制造厂家与产品种类繁多，这里主要介绍美国PPG公司、比利时Glaverbel公司和中国伟光镀膜玻璃有限公司的典型热反射玻璃的性能。表5.3-39～表5.3-41中所列数据全部是6 mm镀膜玻璃的性能参数，颜色是指视觉效果。

表5.3-39　PPG公司热反射玻璃的性能参数

产品名称	颜色	*LT*/%	*LR*/%		冬季晚间 *K* 值	夏季白天 *K* 值	*SC*	相对增热
			出	入				
560-20（2）	茶	12	12	33	0.96	0.99	0.35	84
560-8（2）	深绿	7	33	42	0.88	0.89	0.26	64
570-30（2）	蓝	30	15	28	0.99	0.99	0.46	105

注：*K* 值单位为英热量单位/小时·平方尺·华氏度，这里直接从外商资料中得到，一英热单位（BUT）等于1055.8J。

表5.3-40　Glaverbel公司热反射玻璃的性能参数

产品编号	颜色	*LT* /%	*LR* /%	*ER* /%	*EA* /%	*SF* /%	*SC*	*K* 值 /W·(m²·K)⁻¹	相对增热 /W·m⁻²
8/19	银	8	42	33	61	19	0.22	4.70	206
20/31	银蓝	20	24	20	64	31	0.35	5.10	267
11/24	绿	11	24	14	80	24	0.28	4.90	246
20/30	深蓝	20	24	21	64	30	0.34	5.05	266
30/39	浅蓝	30	16	14	63	39	0.44	5.35	330

表中，*ER* 为能量反射，玻璃反射的太阳能所占入射能量的百分比。*EA* 为能量吸收，玻璃吸收的太阳能与入射总能量之比，吸收能量还将以不同速率向室内外辐射。

表5.3-41　伟光公司热反射玻璃的性能参数

膜代号	颜色	*LT*/%	*LR*/%		*SC*	相对增热（*BUT*）	能量%
			室内	室外			
SS－20	银	20	32	23	0.37	89	55
SGY－32	灰	32	24	12	0.52	120	73
SG－10	金	10	31	21	0.28	70	46
TE－15	黄	15	32	23	0.29	72	48
TS－40	蓝	40	24	10	0.53	122	72

2）产品质量要求（JC/T 693—1998）见表5.3-42和表5.3-43。

表5.3-42　热反射玻璃的尺寸允许偏差

厚度/mm	允许偏差/mm	
	不大于2 000×2 000	2 000×2 000以上
5～6	±3	±4
8～10	±4	±5

厚度偏差、裂口、弯曲度和边部凸出或残缺部分及缺角深度应符合GB 11614《浮法玻璃》的规定。

表5.3-43　热反射玻璃的外观质量

缺陷名称	说明	优等品	合格品
针孔（孔洞）	直径＜1.2 mm	不允许集中	—
	1.2 mm≤直径≤1.6 mm 每平方米允许个数	中部不允许 75 mm边部，3	—
	1.6 mm≤直径≤2.5 mm	不允许	75 mm边部，8；中部，3
	直径＞2.5 mm	不允许	不允许
裂纹	不允许	不允许	不允许
斑点	1.6 mm＜直径≤5.0 mm 每平米允许个数	不允许	8
划伤	1.6 mm＜宽度≤5.0 mm 每平米允许个数	长度≤50 mm，4	不限
	宽度＞0.3 mm 每平米允许个数	不允许	宽度＜0.8 mm 长度≤100 mm，2

注：集中针孔是指直径在100 mm面积内超过20个。

3）产品规格（表5.3-44）

表5.3-44　热反射平板玻璃的产品规格

玻璃厚度/mm	最大尺寸/mm	最小尺寸/mm
2～12	2 134×3 658	1 800×3 600
	1 500×2 000	

4）安装注意事项　热反射玻璃安装时，一定要注意玻璃内、外安装方向，以免在功能上产生不良的效果。

玻璃安装前，玻璃四周及内外边缘4 mm范围内必须清除干净，以保证胶与玻璃良好结合。安装过程中严防划破、损伤膜层，电焊火花不得落到膜层上。

禁止用带酸性的硅酮胶与玻璃接触。玻璃上若有指印、油污、油灰污渍以及其他腐蚀性物质，必须用丙酮或其他易挥发的碳氢化合物溶剂去除，然后再用清水冲洗。

要达到长寿命和较好的反光效果，必须经常清洗。

5）应用　从先进工业国家的建筑外装修发展趋势来看，采用花岗岩贴面，铝合金窗和热反射玻璃构成新型建筑的主要外貌形式。我国近年来热反射玻璃在宾馆、饭店、商业场所得到较多的使用，随着节能问题的日益突出，热反射玻璃在南方民用住宅中亦将得到广泛应用。但是由于大量使用热反射玻璃而造成的"光污染"问题也应引起关注。

应该强调的是，热反射玻璃最主要的功能是节能，其次才是影像装饰功能，但是在实际使用中，由于建筑设计师对玻璃性能的误解，常常颠倒了这两个功能的主次顺序，出现了在需要阳光照射的寒带地区整个建筑立面使用热反射玻璃幕墙的失误。

（2）低辐射玻璃（LOW－E玻璃）

低辐射玻璃是在玻璃表面上镀制一层或多层氧化物薄膜，使其对近红外线辐射具有低反射率，对远红外辐射具有高反射率而又保持良好透光性能的平板玻璃。

1）生产工艺　在线高温热解沉积法（在线LOW－E玻璃）

在线高温热解沉积法是一种在线镀制工艺，在600～650℃高温状态下，直接将不同金属氧化物所组成的"硬膜"镀到玻璃上，镀膜后的玻璃再在软化点温度状态下进行热处理，相当于又进行了一次膜层的烧结，对膜层质量有益无

损，使膜层与玻璃结合更加牢固，这样制得的玻璃称为"硬"膜层的在线 LOW－E 玻璃。它对来自外界的划伤、摩擦、大气侵蚀等抵御能力强，可进行水洗、热弯、钢化、夹层、中空等再加工，又具有耐候性，并可储存，膜层无损，功能不变。这种在线 LOW－E 玻璃，可见光透过率 > 80%，辐射率 $E < 25\%$，红外反射率总值 > 70%，制成中空玻璃使用一年四季都具有节能效果，保温能力是单层普通玻璃的 3 倍。

离线磁控溅射法是利用气体放电将靶材逐层溅射沉积到玻璃表面形成膜层，其膜层一般由三层构成：第一及第三层均为金属氧化物膜，作为保护层，中间层需采用纯银的薄膜层，作为功能层。纯银膜作为中间层，可增加颜色的纯度及光透射度。离线磁控溅射法生产的低辐射玻璃其辐射率可降低到 0.05% 左右，且均匀性较好，无明显色泽。

离线磁控溅射生产的 LOW-E 玻璃除了在颜色和纯度上优于在线 LOW-E 玻璃外，还具有以下三个特点：①具有较高的可见光透射比和较低的可见光反射比。可见光透射比一般可达到 60%～80%，高的可达 80% 以上。②具有很低的辐射率和较高的红外反射率。③具有中性色彩或接近中性色彩，可使低辐射（LOW-E 玻璃）玻璃尽量少的吸收入射的太阳能。离线磁控溅射低辐射玻璃的最大优点是其"u"值优于在线 LOW－E 玻璃的"u"（绝热性能）值。但离线磁控溅射镀制的是"软"膜，容易划伤，因此它不能单片使用，仅适合用于双层或多层中空玻璃的基片，且在做成中空玻璃之前，不适宜长期保存和频繁搬运，也不能进行热弯、钢化等再加工。

磁控溅射低辐射玻璃分为单银、双银、阳光控制和改进型单银低辐射玻璃四种：

单银低辐射玻璃：膜系只有一层银功能膜和其他各种介质膜组成。单银低辐射玻璃为"软"膜玻璃，不能单片使用，也不易加工。

双银低辐射玻璃：双银膜系至少包括 5～7 层功能不同的氧化物和金属膜层，膜层牢固度也较差，但性能比单银低辐射玻璃优越得多。双银低辐射玻璃在冬季具有良好的隔热保温效果，在夏季又有较好的太阳能遮蔽效应，可广泛用于中、高纬度地区。

阳光控制低辐射玻璃：阳光控制低辐射玻璃采用二氧化锡作介质膜，在单银膜系基础上，增加银膜层的厚度或增加银膜外侧起遮蔽作用的金属膜层的厚度，来达到降低可见光透射比，增加阳光控制功能的目的。它既具有低辐射性能又具有热反射性能，适用于冬季寒冷、夏季炎热的地区。

改进型单银低辐射玻璃：改进型单银低辐射玻璃是通过增加银膜厚度来获得更高的红外反射率和更低的辐射率，并实现可见光透射比的增大。改进型单银低辐射玻璃的可见光的透射比仍保持在 80%～84%，辐射率却降低到 0.05%～0.06%，可与双银低辐射玻璃相比，而且遮阳系数较高，可以更多地利用太阳能，这种玻璃更适用于冬季寒冷的北方。

2）低辐射玻璃的性能　低辐射玻璃对近红外辐射（波长 0.8～3 μm）的反射率低，能透射大量太阳能进入室内，有利于室内温度的提高。另外，低辐射玻璃对可见光的透射率高，一般为 80% 以上，有利于自然采光，它还能滤掉相当多的紫外线。

低辐射玻璃对远红外线的反射率能达到 70%～90%，在室内温度高于室外温度时，室内的物体、墙体发射的远红外线，碰到窗上的低辐射玻璃时，大部分反射回室内，从而起到保温的作用。

3）低辐射玻璃的规格　见表 5.3-45。

表 5.3-45　低辐射玻璃的规格

玻璃厚度/mm	最大尺寸/mm
2～10	2 134×3 658
10～12	2 400×3 300

4）低辐射玻璃的用途　低辐射玻璃一般都用于制造中空玻璃，而不单片使用。因为膜层比较娇弱，并且在冬天单层玻璃窗的内侧往往会结露，水膜妨碍低辐射膜对远红外线的反射。制作中空玻璃时，要使镀有低辐射膜的那一面向着空腔，安装时，要使镀有低辐射膜的那块玻璃朝着室外。另外，低辐射玻璃还可用于制作夹层、钢化玻璃。

目前，低辐射玻璃在建筑和工业的许多领域都得到了应用，如汽车风挡玻璃及窗玻璃；工业冷藏柜的中空玻璃橱门；微波炉及烤炉的门玻璃；聚光灯及碘钨等各种配套用盖板玻璃；扫描用的复印机面版玻璃、照相制版等玻璃。

（3）减反射玻璃（增透玻璃）

减反射玻璃是在玻璃表面镀制减反射膜达到无反射或减反射的目的，该膜在一定波长范围内的反射率小，透射率高，因此，又称为无反射玻璃或增透玻璃。

玻璃的镜面反射率取决于玻璃的折射率 n 和入射角 ϕ，平板玻璃的反射率为 8% 左右，即使普通透明玻璃也存在眩光刺眼的问题，尤其对临街店面的橱窗，博物馆的画框玻璃和展柜玻璃，光反射干扰人的视线，造成视觉的不安定和环境的不协调。

在折射率为 n 的玻璃表面镀一层折射率为$\sqrt{n}$，光程差为$\frac{1}{4}$波长的透明膜层，使膜层上下两面的反射光因干涉而使反射率减小。由于可见光的波长在一个范围内，将反射率降到零是非常困难的，一般将玻璃的反色衰减到 2%～3% 即可。常用的减反射膜一般是 SiO_2-TiO_2-SiO_2 膜系。

减反射玻璃主要用于展厅、橱窗、计算机屏幕、仪表显示器表盘、展柜、字画玻璃框等，由于其降低了反射率，增加了透射率，便于清晰地观察展品、屏幕、显示器及字画的细节。

（4）吸热玻璃

吸热玻璃是能吸收大量红外线辐射能而又保持良好的可见光透过率的平板玻璃。

1）生产工艺　吸热玻璃是一种特殊的颜色玻璃，在色调上有蓝色、绿色、灰色和茶色四种。吸热玻璃分本体着色和表面镀膜两大类。本体着色玻璃是在无色透明平板玻璃的配合料中加入镍、钴、铁、硒等金属着色剂，采用浮法、垂直引上法、平拉法等工艺生产；表面镀膜产品是在玻璃表面喷镀吸热和着色的氧化物薄膜形成吸热玻璃。

2）吸热玻璃的性能

① 热学性能　与普通的平板玻璃相比，吸热玻璃具有吸收可见光和红外线的作用。无论是哪一种色调的玻璃，当其厚度为 6 mm 时，均可吸收 40% 左右的辐射热（见表 5.3-46），从而可以减轻空调设备的负荷。

表 5.3-46　普通平板玻璃与吸热玻璃的太阳能透过热值及透热率

玻璃品种	透过热值/$W \cdot m^{-2}$	透热率/%
空气（暴露空气）	879.2	100
普通平板玻璃（3 mm 厚）	725.7	82.55
普通平板玻璃（6 mm 厚）	662.9	75.53
蓝色吸热玻璃（3 mm 厚）	551.3	62.7
蓝色吸热玻璃（6 mm 厚）	432.6	49.21

应该注意的是：吸热玻璃吸热后温度迅速升高，形成热

辐射源，比普通平板玻璃更容易炸裂，而且玻璃越厚吸热效果越好，越容易炸裂。在选用时，要避免建筑物阴影投射在玻璃上，防止夏天的雨水直接冲淋；在安装时，应该使用高隔热材料作为支持材料，减少玻璃与边框之间的温度差；在使用时，最好不要安装窗帘，不要在玻璃表面上粘贴东西，与桌椅家具保持一定距离，避免空调冷气直接喷吹到玻璃表面上等，都可以降低吸热玻璃炸裂的可能。

② 光学性能　吸热玻璃的光学性能用可见光透射比和太阳光直接透射比来表述，二者的数值换算成 5 mm 标准厚度的数值后，应符合表 5.3-47 的规定。

表 5.3-47　吸热玻璃的光学性能（摘自 JC/T 536—1994）

颜色	可见光透射比≥	太阳光直射透射比≤
茶色	42%	60%
灰色	30%	60%
蓝色	45%	70%

吸热玻璃比普通玻璃吸收可见光要多，如 6 mm 厚的普通玻璃，可见光的透过率为 78%，而同样厚度的茶色吸热玻璃仅能透过 26%。这一特性使刺目的阳光变得柔和，起到良好得防眩作用，当然采光率有相应的损失。

还可以显著减少紫外线的透射，减轻对人体的伤害，也可以防止紫外线对室内家具、日用电器、商品、档案资料与书籍等退色和变质的影响。

吸热玻璃具有一定的透明度，透过它仍能清楚的观察室外的景物。

3）产品规格（表 5.3-48）

表 5.3-48　吸热玻璃的产品规格　　mm

厚度	宽度	长度
3	1 500	2 000
5	1 500	2 000
6	1 500	2 000
8	1 500	2 000
3，5，6，8	2 400	3 300

4）吸热玻璃的用途

吸热玻璃多在炎热地区和空调建筑中使用，可以用作一般建筑的外墙和高层建筑的玻璃幕墙、门窗玻璃、玻璃镜，既能吸热又能起到颜色玻璃的装饰效果，从节能角度最好用在中空玻璃外侧；还可以制作家具、灯具等，古色古香，别具情趣；由于具有防眩特性，可以安装在汽车、船舶、车辆以及航空指挥塔的窗子上。

（5）导电玻璃

导电玻璃是在玻璃表面镀覆导体或半导体薄膜，使玻璃具有导电功能的一类玻璃。导电玻璃分为透明和不透明两种，建筑中应用的多是透明导电玻璃。透明导电膜玻璃的透光率可达 80%。透明导电膜的制造方法多样，应用较为广泛的是磁控真空溅射法，还有真空蒸镀、化学气相沉积等。

导电膜的膜层结构有两种：一是两层膜结构，介质膜-金属膜；一是三层膜结构，介质膜-金属膜-介质膜。

在可见光区域内，透明材料很多，但能满足透明又导电两方面要求的以 In_2O_3、SnO_2 为最好，并以掺锡氧化铟透明导电膜（简称 ITO 膜）为最佳。ITO 膜的投射率与掺锡量密切相关，掺锡量为 5% ~ 10% 时，透射率较高；掺锡量为 7% 时，透射率最高；掺锡量超过 10% 时，透射率下降。ITO 膜的掺锡量还直接影响到膜层的电阻率，掺锡量为 1% ~ 10% 时，电阻率较低；掺锡量为 7% 时，电阻率最低。

ITO 膜在可见光区域透射率 > 75%，电阻率可达 10^{-3} ~ 10^{-4} Ω·cm。

ITO 膜与玻璃的附着力强；耐磨性好；耐碱性极佳，在 10% NaOH 溶液中浸泡 2 个月，膜层无变化；耐有机溶剂侵蚀性好，在丙酮、乙醇、乙醚溶剂中浸泡 4 个月，膜层无变化；有一定的耐稀酸性，但耐浓酸性能较差。

ITO 膜导电玻璃可以直接作为发热体使用，通电后玻璃发热，能够防止在玻璃表面结露，提升周围温度。最重要的是制作飞机风挡玻璃，在恶劣气候中保持风挡视野和光学性能。也可以制成电暖气工艺画框在家庭中使用，具有极好的装饰效果。导电玻璃还可以制成透明平板电极，在液晶显示、场致发光、硅太阳电池、等离子显示等领域应用非常广泛。还可以用来制作电磁屏蔽玻璃，用在防止信息泄密和干扰的场所。

2.6.3　镀膜玻璃的应用

镀膜玻璃广泛应用于公共建筑、文化娱乐、商场门窗、幕墙、屏风、楼梯隔板的装饰玻璃。可以单片使用，也可以制成镀膜中空玻璃、镀膜夹层玻璃、镀膜钢化玻璃，其中低辐射玻璃必须制成中空玻璃后使用。制成中空玻璃时，两片玻璃可以选择不同种类的镀膜玻璃。

用导电玻璃制成的电热夹层玻璃，能使落在上面的冰雪迅速融化，被用作汽车、火车、飞机的风挡玻璃，保证驾驶员视野不受冰雪的影响。导电玻璃还是液晶显示器、太阳能电池的主要组成部分。

2.7　热弯玻璃

热弯玻璃是将玻璃加热至玻璃软化点，在特别的模具中形成各种曲面，如 U 形、半 U 形、半圆、球面、单双向弯曲等，从而制成不同形状、不同厚度的热弯玻璃。

2.7.1　热弯工艺

热弯玻璃一般在电炉中进行加工，工艺流程如下：

切裁 → 磨边 → 清洗 → 升温 → 成型 → 退火 → 检验

热弯玻璃的成形温度控制在玻璃的软化点附近，一般为 580℃左右。成形工序是热弯工艺的关键环节，玻璃弯垂贴模的时间是重要因素，由于大多采用空心模具，成形时间过长会造成型线畸变，出现凸肚现象；成形时间过短则贴模不良，同样造成型线不良。对特大与特厚的热弯玻璃要延长退火时间，避免产生过大的残余应力，造成使用中炸裂的隐患。

2.7.2　热弯炉

1）间歇式热弯炉　间歇式热弯炉有单室和多室两种。

单室炉只能从事间歇式生产，升温、成形、退火均在一个室内进行。单室炉配有可调温的电热元件，电热元件安装在炉顶，沿炉体长度方向，将电热元件分为三组，各组单独控制。电热元件产生的热量加热玻璃，玻璃变软后受到重力的作用下垂，贴合在热弯模具上。顶部加热可以使玻璃纵向和横向同时受热下垂，得到双弯的制品。该种结构设有通风系统，用于冷却炉体。炉底装有轨道运输玻璃。在上述结构的基础上，在炉底加设剪形升降机，即成为炉底可调式单室热弯炉，根据玻璃弯曲的深度，调节炉膛的使用高度。

间隙式多室热弯炉有三个室组成，包括两个冷却室，一个加热室。玻璃升温、成形、退火均在加热室内完成，冷却室仅供装卸玻璃使用，位于加热室两端。玻璃由冷却室进入加热室，热弯过程结束后，玻璃被送至冷却室 1，同时，另一个冷却室向加热室输送玻璃。

间歇式生产周期比较长，从几个小时到几十个小时不等，适用于小批量特大型玻璃的加工。

2）连续式热弯炉　连续式热弯炉有隧道式和ESU型两种。

隧道式热弯炉由炉体、出入端升降台、出入端升降气缸、弯模车、弯模、电热元件、控制台等组成。炉体全部采用钢结构，炉体沿长度方向分为若干节，除头尾两节外，其余各节的长度与弯模车的长度相同，总长度根据玻璃的规格、厚度、颜色及产量的大小而定。沿长度方向分布有观察窗，方便观察弯模车在炉内的运行情况。炉内设两排弯模车轨道，一是行走轨道，一是定位轨道。炉体分为上下两排，电热元件安装在上排炉顶，上排入口端第1～4节是预热区，第5节是成型区，第6节是退火区，下排是冷却区，各区的加热功率不同。

操作程序如下：将入端升降台置于低位，把弯模车1推至升降台的轨道上，开动入端升降气缸，入端升降台升至高位，其轨道与炉内上排轨道高度相同，开动推车器，弯模车被推入炉内。按上法依次将弯模车2、3、4、5、6推入炉内。将出端升降台升至高位，第7个弯模车推入炉内后，第1个弯模车即被推到出端升降台上，将出端升降台降至低位，由推车器将弯模车1推入炉内下层冷却区。一出一进，形成连续化生产。

ESU型连续热弯炉由装片/卸片段、热利用段、预热段、热弯段组成，除装片/卸片段外，其余各段分别由若干节组成。另配有控制系统、电脑终端显示操作屏，供电柜等。预热段、热弯段炉内顶部装有电热元件，通电后产生的热量用来加热玻璃，热利用段下部装有耐热风机，热玻璃冷却时释放的热量将空气加热后，被耐热风机送至热利用段，以加热该段的玻璃。玻璃在炉内的弯模架上顺序进行预热、热弯、冷却，弯模架做闭路循环运行。

炉内采用辊道输送。在装片/卸片段，将环模放在弯模架上，环模用耐热圆钢制成，其上部环沿严格与弯玻璃的形状的曲率相匹配，两片待弯的玻璃叠放在环模上，随弯模架进入热弯炉上部，经热利用段、预热段、热弯段，在热弯段被加热至玻璃软化点，在重力的作用下，玻璃下垂，最终与环模相贴，然后由弯模架带到经升降装置进入下部的冷却段进行冷却，最后由下排辊道输送机送至装片/卸片段，热弯工艺完成。

2.7.3　热弯玻璃的应用

热弯玻璃的曲面造型具有特殊的艺术装饰效果，在建筑中采用热弯玻璃可以改善建筑立面平直的呆板感觉，使立面有弧线造型，增加建筑物的生动变化。热弯玻璃可以单片使用，也可以做成热弯夹层、热弯中空等复合产品。热弯玻璃广泛应用于玻璃幕墙、观光电梯、天井采光、转顶层、屋顶采光、过街通道等部位，让建筑外观、室内间隔等更具多姿多采的变化，增添景观的雄伟性和优美性以及鱼缸、展示橱柜、家具及室内装饰等的弧形化，创造出特殊效果。

3　其他建筑玻璃

3.1　槽形玻璃

槽形玻璃是建筑玻璃的一种，是采用平板玻璃所用的原料制成的。其纵向呈条状，其横剖面呈槽形，横剖面由一个底边和两个与底边垂直的翼构成，两个翼等高。槽形玻璃不但有良好的透光性能、隔声性能和力学强度，而且有着独特的装饰效果。

3.1.1　槽形玻璃的分类

从颜色上分：无色、着色；

从底表面状态分：平面、压花；

从强度上分：普通、夹丝、夹网。

3.1.2　生产方法

槽形玻璃的制作有压延法、辊压法和浇铸法三种，其中压延法应用比较广泛，其工艺流程如下：

原料称量→混合→熔化→压延机→槽形玻璃成形机→退火→切割→检验→包装入库

经准确称量混合的配合料送入玻璃熔窑，进行熔化，熔化的玻璃液经澄清均化后，由熔窑出口进入压延机，形成玻璃带，然后快速进入槽形玻璃成形机，形成所需规格的槽形玻璃，最后进入退火窑进行退火，退火后的玻璃经切割、检验，入成品库。

带颜色的槽形玻璃的生产有两种方法，一是在玻璃配合料中加入着色剂，其它工艺不变；二是在槽形玻璃成形后，对其底面进行热喷涂镀膜处理，其它工艺不变。

为提高槽形玻璃的对光的漫、反射率和增强槽形玻璃的装饰效果，可采用刻花压延辊，在玻璃表面压出理想的花纹图案。

生产夹丝、夹网槽形玻璃时，其工艺与夹丝、夹网平板玻璃相同，是在压延机的前端将金属丝或金属网引入玻璃液中，通过压延机形成夹有金属丝或金属网的玻璃带，然后进入槽形玻璃成形机，其他工艺不变。

3.1.3　槽形玻璃的性能

1）光学性能（表5.3-49～表5.3-51）

表5.3-49　德国Detag－Delog公司的槽形玻璃的光学性能

玻璃的颜色	透光率/%
浅蓝色	70
青铜色	48
金色	74
茶色	62
褐色	44
无色	80

表5.3-50　德国RUREX公司的槽形玻璃的光学性能

安装方式	表面状态	透光率/%
双层	有镀膜	38
双层	无镀膜	81
单层	无镀膜	89

表5.3-51　国外压花槽形玻璃用作建筑物外围墙结构时的透光性能

生产厂家	透光率/%	
	单排	双排
法国Boussois公司	78	69
比利时Glaverbel公司	90	80
德国Glas and Spit公司	89	81
德国建筑玻璃股份公司	88	78

2）热传导性能　用单排槽性玻璃做的护围结构，其热传导性能与单层5 mm平板玻璃大致相同。具体见表5.3-52～表5.3-54。

表5.3-52　德国Detag－Delog公司的槽形玻璃的红外线透过性能

玻璃的颜色	红外线透光率/%
浅蓝色	54
青铜色	59
金色	78
茶色	70
褐色	61
无色	80

用槽形玻璃构筑的围护墙没有能使空气透过的接缝，故其热传导系数较为理想。

表 5.3-53 德国有关公司生产的槽形玻璃的热传导性能

安装方式	翼高/mm	热导率/W·(m²·K)⁻¹
单排	41	5.7
双排	41	2.8
双排	60	2.7
双排（有特殊镀膜）	41	1.8

表 5.3-54 国外有关公司的槽形玻璃制品的热传导系数

生产厂家	热导率/W·(m²·K)⁻¹	
	单排	双排
法国 Boussois 公司	5.5	3
比利时 Glaverbel 公司	5	2.4
德国 Glas and Spit 公司	4.95	2.39
德国建筑玻璃股份公司	4.9	2.35

3）隔声性能 槽形玻璃的隔声性能主要取决于它的安装方式。一般来说，单排安装的槽形玻璃的隔声能力与5～6 mm的单片平板玻璃大致相同，衰减效果为23 dB。双排安装的槽形玻璃的隔声性能效果较好，可在单排安装的隔声基础上衰减10 dB以上，一般降噪效果为35 dB。加PVC软垫安装的槽形玻璃比不加PVC时能增加降噪3 dB。国外公司槽形玻璃的隔声性能见表5.3-55。

表 5.3-55 国外公司槽形玻璃的隔声性能

生产厂家	隔音能力/dB	
	单排安装	双排安装
法国 Boussois 公司	22	30
比利时 Glaverbel 公司	27	38
德国 Glas and Spit 公司	23	37
德国建筑玻璃股份公司	23	39

4）露点 在寒冷的冬季，玻璃朝向室内的一侧易形成冷凝水。冷凝水的形成取决于室内的湿度、玻璃的热传导系数和热阻等因素。在室外温度较低，室内温度为20℃时，采用单排或双排槽形玻璃作围护结构的情况下，冷凝水的形成与室外温度和室内温度的关系见图5.3-20。

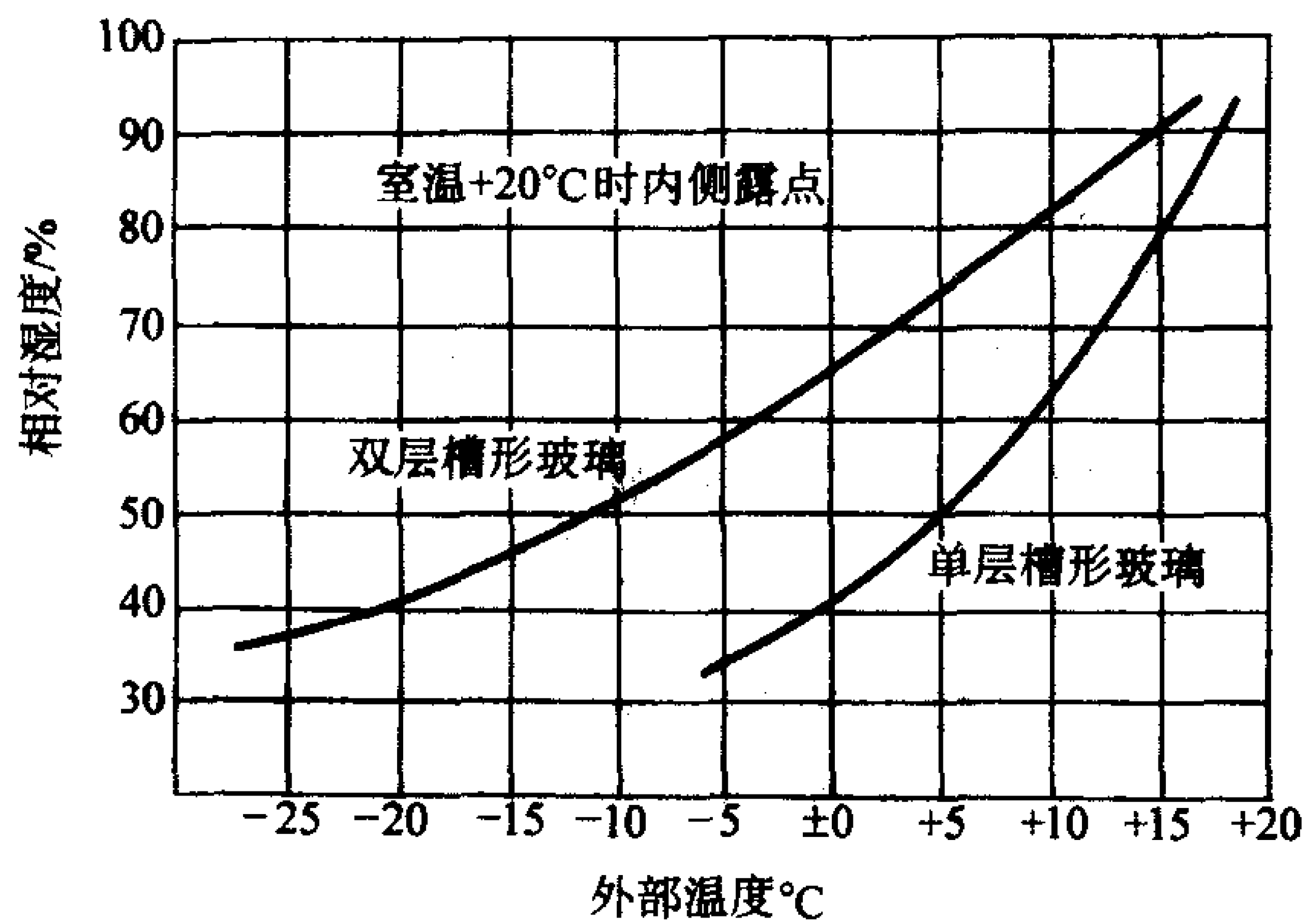


图 5.3-20 冷凝水的形成与室内外温度的关系

5）遮阳 为使槽性玻璃具有遮阳功能，可在槽形玻璃的底面内侧镀一层有遮阳作用的氧化物薄膜。这种镀膜槽形玻璃表面既能反射太阳光线，又不影响室内光照，从室内朝外看，具有一种舒适的古铜色色调。这种玻璃的紫外线透过能力很差，所以室内物品不会受紫外线照射而褪色。

6）力学强度 因为槽形玻璃的横剖面为U形结构，所以在厚度相同的情况下，槽形玻璃的机械强度比普通平板玻璃高得多。

槽形玻璃的抗弯强度：12.7 MPa；

槽形玻璃的剪切强度：4.4 MPa；

槽形玻璃的弹性模量：65 214 MPa。

3.1.4 槽形玻璃的规格（表5.3-56）

表 5.3-56 不同国家槽形玻璃的规格 mm

国家	底宽	翼高	厚
俄罗斯	294	50	5.5
		35	5.5
		35	5.1
法国	262	35～41	5.5
比利时	294	41	6
	262	41	
	232	41	
	399	41	
	249	55	
匈牙利	250	35～40	6
	350		
	560		

3.1.5 槽形玻璃的用途

因为槽形玻璃有许多的优良特性和独特的装饰效果，所以被广泛的应用在办公大楼、教学大楼、博物馆、体育设施、厂房、车站、机场、仓库、家庭住宅、园艺温室等城乡建筑物，主要用作建筑物的围护结构、楼梯间、腰墙、天窗、阳台、隔断等部位。

3.2 玻璃空心砖

空心玻璃砖是由两个半块玻璃砖组合而成的具有中间空腔的玻璃制品，其周边密封，空腔内有干燥空气并存在微负压，是一种很受欢迎的建筑装饰材料。

3.2.1 空心玻璃砖的分类（表5.3-57）

表 5.3-57 空心玻璃砖的分类

分类		说明
按腔体结构分	单腔型	由两块凹形玻璃熔接或胶接而成
	双腔型	两块凹形玻璃熔接或胶接时，中间置一层玻璃纤维网
按接制工艺分	熔接型	由两块凹形玻璃用火焰加热后密封熔接
	胶接型	用H形热塑性塑料环置于两块凹形玻璃边缘，加热加压
按光学性能分	折光型	使外来光按一定方向折射
	散射型	使外来光向各个方向散射
按形状分		正方形、矩形、直角形、圆角形
按颜色分		无色透明，彩色

3.2.2 生产方法

空心玻璃砖的生产方法有熔接法和胶接法两种。

1）熔接法 空心玻璃砖的成分属于钠钙硅酸盐玻璃系统，所用原料与平板玻璃大致相同。

熔融玻璃液被剪成大小合适的料滴，在压机内由冲头压制成凹形半块玻璃砖。然后两个半块玻璃砖被送入熔接机，边部被加热融化，然后压制在一起形成中间空腔的玻璃砖。

熔接法生产有色玻璃砖主要是通过玻璃液本体着色来实现。

2）胶接法 将两块凹形半块玻璃砖的侧壁嵌入截面为

H形的热塑性塑料环型件的槽内，借助密封材料，在温度和挤压的作用下，使型件表面软化，进而将两块凹形半块玻璃砖牢固地粘在一起，形成整体空心玻璃砖。

与熔接法相比，胶接法成本低，尺寸容易控制，但强度远远低于熔接法的强度。

3.2.3 空心玻璃砖的特性

玻璃砖被誉为“透光墙壁”。由于玻璃空心砖内部有密封的空气，因而具有隔声、隔热、控光及防结露等优良的性能，在冬季即使是室内外温差大，也不易结露，而且有节省制冷采暖费用、改善居住条件的效果。另外，作为建筑材料使用对防震、防火等防灾性方面，也表现出一定的优良特性。德国产空心玻璃砖的特性列于表5.3-58～表5.3-60。

表5.3-58 德国产空心玻璃砖与平板玻璃传热系数和隔声能力比较

品种	热导率/W·(m²·K)⁻¹	隔音能力/dB
金属框架单层窗	5.8	约22
金属框架双层中空玻璃	3.5	约30
“Sunfix”2415型玻璃砖	2.9	45
“Sunfix”2424型玻璃砖	2.7	40
“Sunfix”1980型玻璃砖	2.7	40

表5.3-59 德国产玻璃砖制外墙的导热率及隔音性能

型号	玻璃砖墙体		热导率/W·(m²·K)⁻¹	隔音平均值/dB
	公称尺寸/mm	楼线尺寸/mm		
198	190×190×80	200×200	2.73	37
248	240×240×80	250×250	2.67	37
2 411	240×115×80	250×125	2.91	42
310	300×300×100	315×315	3.19	39

空心玻璃砖的抗冲击强度不低于0.78 MPa。

表5.3-60 德国产玻璃空心砖的规格、质量和抗压强度

长/mm ±2	宽/mm ±2	高/mm ±2	质量（最小）/kg	抗压强度/MPa	
				平均值	最小值
240	115	80	1.8	5.88	6.41
240	157	80	2.3	5.88	6.41
240	240	80	3.5	7.35	5.39
300	300	100	6.7	7.35	5.39

空心玻璃砖的透光率在50%～80%之间。空心玻璃砖内腔形状的不同，对外侧光线而言，有扩散型和定向型两种。扩散型玻璃砖能防止直射日光直接进入室内，具有使室内照度分布均匀的效果。定向型玻璃砖使直射日光折射，从天井反射，有增加室内深度光照的作用。

玻璃空心砖内部的密封空气，对声波的传播有衰减作用，特别是在隔绝高频声波（噪声）方面具有突出的优越性，所以被用来作铁路新干线、道路、飞机场周围的噪音以及工厂噪音的隔声材料。

玻璃砖具有良好的耐火性和防火性能。根据日本法规单层墙被承认和乙种防火门有同等的性能，双层墙经试验有一小时的耐火性能。

3.2.4 用途

空心玻璃砖可用于办公室、宾馆、饭店、别墅等的门厅、屏风、立柱的贴面、楼梯栏板、隔壁墙和天窗等不承受建筑物结构负荷的墙体和墙体装饰，用在控制透光、眩光的场所及外墙装饰，使建筑华丽新颖、豪华大方。

3.3 玻璃马赛克

玻璃马赛克又叫玻璃锦砖或玻璃纸皮石，是我国应用较广泛的建筑装饰材料之一。

玻璃马赛克品种繁多，色彩丰富，有透明、半透明、乳浊、砂化、半砂化等品种。掺加不同的颜料，可制成红、白、黄、紫、绿、蓝、灰、黑、咖啡、奶黄、橘黄、翠玉、翡翠等七十多种颜色的产品。可单色拼排，也可按设计拼成不同颜色组成的复合色图案，甚至可以拼成大型壁画。玻璃马赛克有正方形、长方形、三角形和菱形等，产品可以用于外墙和厕所浴室地面。

3.3.1 生产工艺

生产玻璃马赛克的原料可以是回收的碎玻璃；可以是石英砂、长石、方解石、白云石和纯碱等组成的配合料；也可以在碎玻璃中掺加一定量的配合料。其生产工艺有熔融法和烧结法两种。熔融法又分为滚压法和压制法。

（1）烧结法

烧结法的工艺流程如下：

原料制备→成形→干燥→烧成→退火→检验→贴纸→包装入库。

以碎玻璃为主要原料，粉磨到所需要的粒度后加入黏结剂、发泡剂、成形剂、矿物颜料或无机颜料及填充剂，混合后经压机压制成形。经自然干燥或热风干燥后，装入托盘送入窑内，在800～900℃的温度下烧成。烧成后的玻璃马赛克经检验后贴纸，然后包装入库。

（2）熔融法

熔融法的生产工艺流程如下：

原料制备→熔化→成形→退火→检验→贴纸→包装入库

将硅砂、碎玻璃、白云石、石灰石和纯碱等主要原料和乳浊剂、氧化剂、着色剂和助熔剂等辅助原料磨碎后，按配方准确称量混合后进入玻璃熔窑进行熔化。熔化温度为1 250～1 400℃。用熔融法生产玻璃马赛克的成形工艺有滚压法和压制法两种。

1）滚压法　这种方法的生产规模可大可小，产量大的用池窑化料，产量小的用坩埚炉化料。将熔制好的玻璃液控制在适当的黏度范围内，流入滚压成形机内，先压成玻璃带，随即压成成品。滚压机是一只带条纹格子的阴模花辊和另一只光辊相对，两辊相对同步转动，挤压力将软化状态的玻璃带压成小块制品。有双辊式、三辊式、四辊式三种。还有光面压辊与履带式阴模组成的履带式成形机。

2）压制法　连续化料的池窑熔制的玻璃液经供料机流入自动压制成型机成型。首先压制成150 mm×150 mm的饰面板，板上带有小块玻璃马赛克的刻痕，然后沿刻痕切成小块，经修边后即为成品。

根据设计的图案，将小块玻璃马赛克粘贴在牛皮纸上，每张正方形牛皮纸上贴好马赛克后，称为一联，其边长称为联长。

3.3.2 玻璃马赛克的技术要求（GB/T 7697—1996）

（1）单块玻璃马赛克边长、厚度的尺寸偏差（表5.3-61）

表5.3-61 单块玻璃马赛克的尺寸及允许公差

mm

边长	允许偏差	厚度	允许偏差
20	±0.5	4.0	±0.4
25	±0.5	4.2	±0.4
30	±0.6	4.3	±0.5

(2) 玻璃马赛克联长、线路和周边距的尺寸偏差（表5.3-62）

表 5.3-62 玻璃马赛克联长、线路和周边距的尺寸偏差

mm

项目	尺寸	允许偏差
联长	327 或其他尺寸的联长	±2
线路	2.0，3.0 或其他尺寸	±0.6
周边距		1～8

(3) 外观质量（表5.3-63）

表 5.3-63 玻璃马赛克的外观质量

缺陷名称		表示方法	缺陷允许范围	备注
变形	凹陷	深度	≤0.2 mm	
	弯曲	弯曲度	≤0.5 mm	
缺角		损伤长度	≤4.0 mm	允许一处
缺边		长度	≤4.0 mm	
		宽度	≤2.0 mm	
疵点			不明显	
裂纹			不允许	
皱纹			不密集	
开口式气泡			长度≤2.0 mm 宽度≤0.1 mm	

3.3.3 玻璃马赛克的性能（表5.3-64）

玻璃马赛克色彩丰富，光泽度较好，耐环境污染能力强，下雨即可冲洗。玻璃马赛克具有良好的耐水性能，吸水率<0.2%；耐酸、碱的腐蚀性强；热稳定性好，-20～80℃急变无炸裂；密度<2.68 g/cm^3；不老化、不褪色。

所用的粘接剂除保证粘接强度外，还应该容易从玻璃马赛克上擦洗掉，并且不能损坏纸，不能使玻璃马赛克变色。所用的铺贴纸应在合理搬运和正常施工过程中不发生撕裂。

3.3.4 规格与外形

一般尺寸为 20 mm×20 mm、25 mm×25 mm、30 mm×30 mm、40 mm×40 mm，厚度为 4 mm～6 mm 的方块。也有长方形、三角形、菱形等形状的产品。玻璃马赛克背面有槽纹，与水泥的粘接性能好，施工操作方便，是物美价廉的饰面材料。

3.3.5 玻璃马赛克的应用

玻璃马赛克适用于建筑物的外装修，在多雨水地区可防酸雨侵蚀墙体，且有很好的装饰效果。也可以用于室内墙面装饰，如浴室、卫生间等的墙面。水下工程也大量采用玻璃马赛克饰面，如游泳池壁，在游泳池底可以通过不同颜色的马赛克构成水线泳道标记。由于玻璃马赛克颜色丰富，可以用它制作工艺镶嵌壁画。也可用玻璃马赛克装饰屋顶和地面，但要注意防滑。

表 5.3-64 玻璃马赛克的理化性能

实验项目	实验条件	指标
玻璃马赛克与铺贴纸黏合牢固度	直立平面法：用两手捏住联一边的两端，使整联直立，然后平放，反复三次	均无脱落
	卷曲摊平法：将一联产品粘纸面向内卷曲至筒状，然后摊平，反复三次	
脱纸时间	将联平放于 18～25℃水中，铺贴纸向上，使水刚浸没试样，5 min时，捏住联的一边的两端，提出水面检查，40 min 轻揭纸	5 min 时，无单块脱落，40min 时，有 70%以上的单块脱落
热稳定性	取 100 块玻璃马赛克逐块平铺于金属框中，将框放入恒温在（90±2)℃的水槽中，使水浸没试样，保持 30 min 后取出，立即放入 18～25℃水中，保持 10 min 后取出，循环三次，逐块目测检查	全部试样均无裂纹或破损
化学稳定性	取 12 块玻璃马赛克用蒸馏水洗净，110℃烘干至恒重，各取 3 块放入盛有下列溶液的锥形瓶中：1 mol/L 盐酸溶液，100℃，4 h	（K 为质量变化率）K≥99.90，且外观无变化
	1 mol/L 硫酸溶液，100℃，4 h	K≥99.93，且外观无变化
	1 mol/L 氢氧化钠溶液，100℃，4 h	K≥99.88，且外观无变化
	蒸馏水，100℃，4 h	K≥99.96，且外观无变化

4 特种玻璃

4.1 光学玻璃

光学玻璃是现代工农业生产、国防、科研、文化生活等各个领域不可缺少的重要光学材料之一。光学玻璃部件构成光学仪器和装置的核心。显微镜，经纬仪，水平仪，照相机，电影机，电视机，航空航天用的多光谱、大孔径广视角或高速摄影装置，军用夜视仪、指挥仪、瞄准器，科研用光谱仪、分光光度计以及激光全息技术装置等，都要用光学玻璃作为关键元件材料。

随着科学技术的飞速发展，对光学玻璃提出了更高的要求。它不仅须具有特殊和广泛的光学常数，以利于改进和简化光学系统的设计；还须具有特定的物化性质以满足特殊用途的需要。如能够经受某种射线照射而不着色；能吸收和透过特定辐射及高能粒子流；具有高的可见及紫外线透过性以便用来制作光导纤维；具有接近于零值的热膨胀系数以便用来制作大尺寸天文望远镜等。彩色色度科学则需要各种光谱特性的光学玻璃。现今，光学玻璃不仅指传统的无色光学玻璃，还包括有色光学玻璃、激光玻璃、石英光学玻璃、防辐射耐辐射玻璃、耐高温和热稳定性玻璃以及各种功能性光学玻璃；而且已经由传统的氧化物光学玻璃发展到非氧化物光学玻璃以及折射率连续变化的玻璃品种。工艺方面，在采用传统的高温熔炼工艺的同时，发展了水溶法、低温合成法、高压挤压法、中子照射法、气相反应法等新工艺。

4.1.1 无色光学玻璃的生产

光学玻璃主要是按其在 N_D/υ_D 领域途中的位置来分类的。传统上，$N_D>1.60$，$\upsilon_D>50$ 和 $N_D<1.60$，$\upsilon_D>55$ 的各类玻璃定为“冕牌”（K）玻璃，其余各类玻璃定为“火石”（F）玻璃。在光学系统中冕牌玻璃一般作凸透镜，火石玻璃作凹透镜。

各国根据自己的光学设计要求和生产情况对光学玻璃进行分类。我国物色光学玻璃国家标准把玻璃分为13大类，81个牌号。物色光学玻璃品种繁多，性能差异很大，成分也极不相同。表5.3-65列出了几类典型玻璃的氧化物组成和光学常数。

一般说来，冕玻璃和钡冕玻璃属于含碱硼硅酸盐玻璃系统，轻冕玻璃属于铝硅酸盐系统，重冕及钡火石玻璃属于无碱硼硅酸盐玻璃系统，绝大部分的火石玻璃属于铅钾硅酸盐系统。根据光学设计的要求，光学玻璃的品种不断扩大，玻璃的组成范围也越来越大，主要的基础玻璃有硅酸盐、硼酸盐和磷酸盐。引入 La_2O_3、Ta_2O_5、Nb_2O_5、WO_3、Y_2O_3 等可以大大提高玻璃的折射率。最近发展了碲酸盐玻璃（TeO_2-WO_3-PbO、BaO、Bi_2O_3系统玻璃，N_D 可达2.2～2.4，υ_D可达14～16）和锗酸盐玻璃。二氧化锗（GeO_2）本身的折射率高达1.609 2，它代替氧化硼 B_2O_3 引入到稀土玻璃中可使 N_d 高达2.0。含氟硅酸盐玻璃、氟磷酸盐玻璃和全氟化物玻璃、硫属化合物玻璃是具有低折射率（N_D 达1.40以下）和高阿贝数（υ_D 达90以上）的玻璃，同时还具有高的红外、紫外透过性能和高的防辐射性能。特殊色散玻璃（TK、TF）是通过引入氟化物、磷酸盐、砷酸盐和锑化物来制造的，它们能满足高级光学系统在较宽的波长范围内（如350～1 000 nm）实现超复消色差设计的要求。F-B_2O_3-BaO系统则是低热光学常数的良好基础组成。

表5.3-65 几类典型玻璃的氧化物组成和光学常数

类型	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	ZnO	BaO	PbO	MgO
K_9	66.21	8.17			17.80		1.93		4.93		
BaK_7	49.88	5.32			7.24	1.26		12.53	20.51	2.61	
Zk_{10}	32.20	11.85		3.35				8.44	42.73	0.61	
PK_1		4.04	71.11	9.09	10.71						4.04
ZF_6	31.09				2.11	0.91				65.59	
$ZBaF_{20}$	25.54	10.89		1.48			6.53	3.37	34.16	11.19	
LaK_2	3.11	41.68					14.00	10.14			
LaF_7	2.77	29.12						1.19			
$ZLaF_1$	5.27	24.62						2.19			

类型	CdO	ZrO_2	TiO_2	Sb_2O_3	As_2O_3	La_2O_3	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Y_2O_3	WO_3	N_D	υ_D
K_9					0.97						1.516 30	64.1
BaK_7			0.50	0.20							1.568 80	56.0
Zk_{10}			0.31	0.51							1.622 00	56.7
PK_1				1.01							1.519 00	69.8
ZF_6					0.03						1.755 00	27.5
$ZBaF_{20}$			5.84	0.50	0.50						1.701 66	41.0
LaK_2		4.44			0.26	26.37					1.692 00	54.5
LaF_7	2.96	7.45				47.08	6.98		2.00	0.45	1.788 16	47.4
$ZLaF_1$	4.96	7.45				47.38		3.68		4.45	1.801 50	44.3

1）原料和配料　为了保证玻璃的高透明度，需要采用纯净的原料，必须严格限制原料中在可见光区有吸收带的物质，如铁、铬、铜、锰、钴、镍、银、钕等。铁是各种原料最常含有的杂质，因此一般以控制铁含量为主。表5.3-66列出了常用原料的质量要求。

为了保证玻璃熔制质量和光学常数的稳定，原料的纯度、水分和颗粒度都应当进行严格测定和控制，石英砂的颗粒度要求为40～100目，水分应低于5%，或者烘干后使用。

光学玻璃以各种氧化物、氢氧化物、硝酸盐和碳酸盐作原料，应根据熔融速度、除泡难易程度和熔融气氛等灵活选用。为防止氧化铅还原，对火石玻璃应多用硝酸盐来引入碱金属氧化物，熔制时应采用氧化气氛；对于重冕玻璃及镧系稀土玻璃，考虑到铂坩埚易氧化而污染玻璃，则应多用碳酸盐原料，硝酸盐和碳酸盐原料的常用比例为1/2～1/4。对于在铂坩埚中熔炼的光学玻璃，必须避免使用对铂有害的原料

表5.3-66 无色光学玻璃常用原料的质量要求

原料	纯度	Fe_2O_3	Cl^-	SO_4^{2-}	Cu、Cr、Mn、Co、Ni
SiO_2	≥99.6	≤0.005	≤0.05	≤0.01	≤0.001
H_3BO_3	≥99.5	≤0.004	≤0.01	≤0.01	≤0.001
Ba $(NO_3)_2$	≥99.5	≤0.003	≤0.01	≤0.03	≤0.002
$CaCO_3$	≥99.0	≤0.004	≤0.05	≤0.05	≤0.01
Pb_3O_4	≥99.0	≤0.005	≤0.02	≤0.01	≤0.001
La_2O_3	≥99.95	≤0.002	≤0.05	≤0.05	≤0.001
TiO_2	≥99.0	≤0.008	≤0.02	≤0.02	≤0.002

如砷、锑、铋、磷酸盐、硫硒化合物及重金属氧化物如 PbO、WO_3等，必要时应将配合料预熔。

配料时要按一定的称料次序准确称量各种原料，并混合均匀，均匀度一般应在95%~98%以上。混料时适当加水可减少粉尘飞扬。

使用碎玻璃可以减轻侵蚀、加速熔化、减少玻璃组分的挥发和降低成本。回炉碎玻璃必须认真选洗，并适当补充挥发组分。一般碎玻璃用量为配合料的20%~40%，用量过多会降低玻璃的透明度。

2）玻璃熔炼　光学玻璃质量要求较高，熔炼方法和工艺规程是保证质量达到要求的重要环节。

熔炼方法有单坩埚间歇熔炼法和池炉连续熔炼法。单坩埚熔炼法又分黏土坩埚熔炼和铂坩埚熔炼。

黏土坩埚能熔炼绝大部分的冕玻璃和火石玻璃。熔炼过程包括坩埚烧结、加料熔融、澄清均化和降温等阶段。一般熔炼工艺规程如图5.3-21所示。

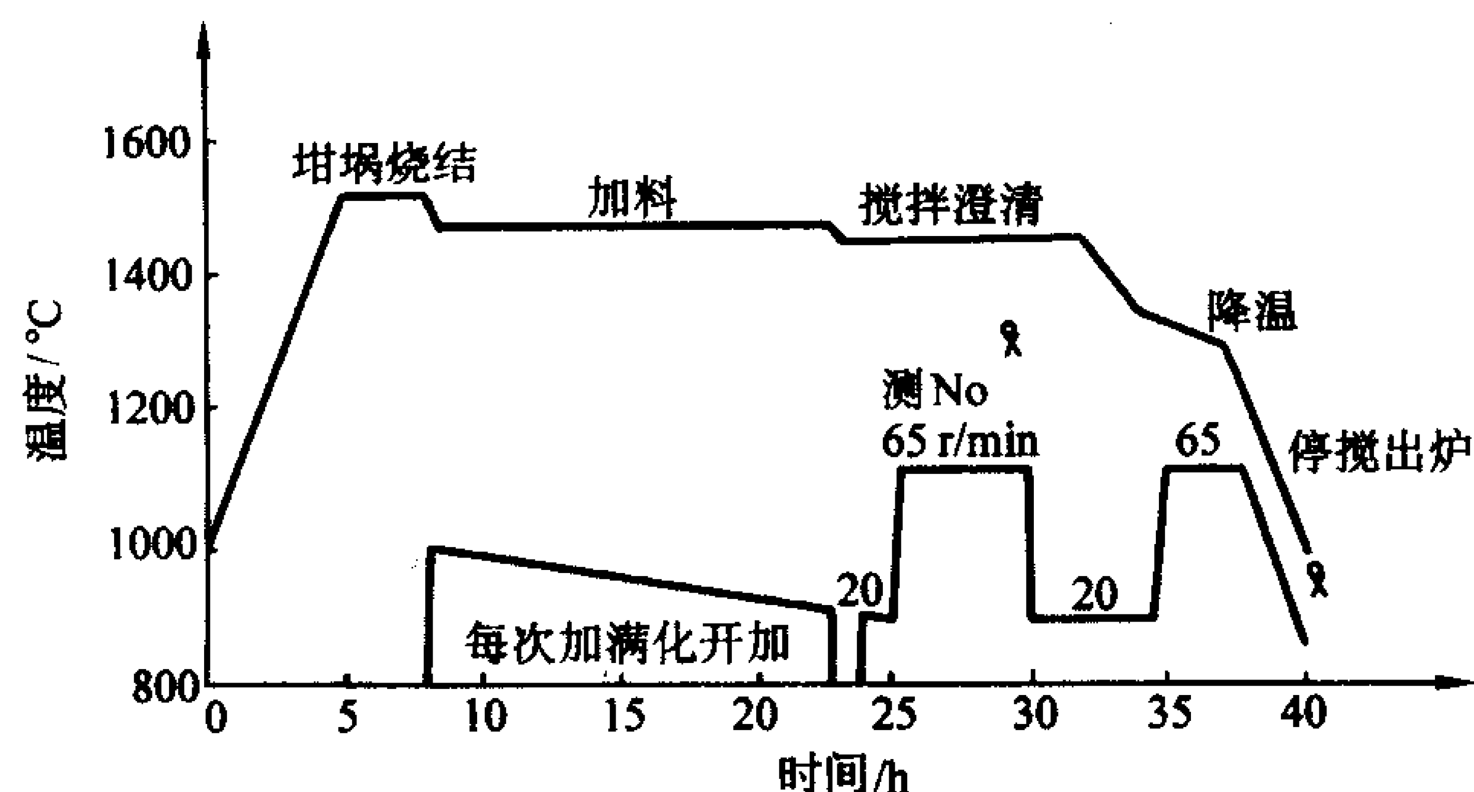


图5.3-21　K9玻璃熔炼规程

铂坩埚用来熔炼质量要求更高、对耐火材料坩埚有严重侵蚀作用的玻璃，如重冕、重钡火石玻璃以及为迅速通过析晶温度范围而需要急冷的稀土玻璃和氟磷玻璃。

光学玻璃连续熔炼法（简称连熔法），是使玻璃配合料经过一个池窑内的各个区段，分别完成熔融、澄清、均化、冷却和成形过程。连熔炉可采用分区池窑，也可采用单坩埚串联炉。

采用黏土坩埚熔炼玻璃时，以古典破埚法来获得所要的玻璃。这种方法因能得到三个方向基本无条纹的优质玻璃块而一直被保留下来。

浇注法或浇注滚压法使条纹在玻璃中呈水平方向分布，在垂直方向检查不明显，可制得较大块的玻璃作透镜材料。

铂坩埚熔炼法一般用浇注法成形。

连熔法主要采用拉棒、拉板、料滴压制等成形工艺。

3）玻璃的退火　现代技术对光学玻璃的退火质量要求很高，故成形后的光学玻璃需进行精密退火。

必须根据玻璃牌号，毛胚规格和质量要求来认真确定和严格控制退火制度，选择合理的退火炉结构。

光学玻璃的退火制度是按照线性退火原理制定的。根据此原理，玻璃在退火温度下保持足够时间，各部分的折射率不论初始值如何都能达到统一平衡值，使玻璃在光学上达到均匀。然后以恒定的速度降温，即保持精确不变的温度梯度。这样只要玻璃经受相同的降温热历史，即使其各部分曾处于不同的温度，也不妨碍最终折射率的均匀性。

一般光学玻璃的退火温度范围是400~650℃，其相应黏度在10^{12}~$10^{16.5}$ Pa·s。可以通过测定玻璃的转变温度 T_g 来确定退火温度。退火温度范围一般取保温温度以下100~150℃。

连熔炉生产的棒料、板料或热压成形的毛胚多采用连续网带退火炉。

4.1.2　有色光学玻璃

有色光学玻璃生产工艺过程中，对原料和配料的要求、玻璃熔炼、玻璃成形、退火和加工都与无色光学玻璃对应的工艺过程基本相似。有色光学玻璃的质量检验在设备仪器和方法上与无色光学玻璃也有许多相同之处。

（1）原料和配料

有色光学玻璃的基础组成大部分与无色光学玻璃比较近似。因此，主要的原料和对原料的要求也与无色光学玻璃相似。所不同的是所有着色物质对无色光学玻璃都属有害杂质；而对有色光学玻璃来说，却要加入不同的着色物质。

一般用人工进行原料称量。基础玻璃组成的原料，使用工业磅秤，着色剂和其他一些小原料可使用工业台秤或天平进行。为使混合效果良好，改善熔炼过程，在称料时，对各种类型玻璃，应采用不同的称量次序。在着色剂混合时，采用不同的方式。

称量次序和着色剂混合可归纳以下几点原则：

1）难熔原料如 SiO_2，Al_2O_3，MgO 应与助熔剂如 Na_2CO_3、KNO_3、K_2CO_3 或易熔原料 PbO、H_3BO_3 等交错称量放入。

2）着色剂应先与部分 SiO_2 充分混合后再放入。

3）着色剂 CdS 和 Se 应先与部分 ZnO 和 SiO_2 充分混合再放入。

称量和初步混合后的原料，应立即进行混合。混合机与无色光学玻璃使用的相似，要注意的是，不同品种有色光学玻璃的混料箱应严格分开，不能混用。

对于黑色透紫玻璃 ZWB_1、ZWB_3，吸热玻璃 XRB_1，由于采用磷酸和五氧化二磷作原料，不能用混合机混料，以手工混料。

（2）玻璃熔炼

有色光学玻璃熔炼工艺，以采用坩埚法和池炉连熔法较为普遍，前者涉及各种类型的坩埚；而后者则主要使用各种特殊规格的熔铸耐火材料和铂金制品。小规模熔炼时一般都用坩埚法，大量生产采用池炉连熔法。无论是坩埚法和池炉连熔法，在耐火材料，熔炉和熔炼规程方面都与无色光学玻璃的熔炼相似。

有色光学玻璃一般在开口坩埚中进行熔炼，通常采用单坩埚熔炉。熔炉根据所用燃料不同，大体可分成煤气加热炉，柴油加热炉和电热熔炉三种。用石英坩埚熔炼的一般在电热熔炉中进行，其他品种可在煤气或柴油加热炉进行。由于熔炼不同品种有色光学玻璃，要求不同的气氛，因此熔炉炉内气氛能自由调节。

从炉料变成透明的玻璃液一般分成两个阶段，即硅酸盐形成阶段和玻璃生成阶段。首先炉料加热后发生分解，或与其它成分生成共熔化合物。在温度继续升高时形成了硅酸盐和硼酸盐，称为硅酸盐形成阶段。生成的硅酸盐或硼酸盐熔融成液态时，相互溶解并将游离的固体二氧化硅等熔解于其中，最后成为透明和均一的玻璃态物质，称为玻璃生成阶段。

有色光学玻璃在加料熔炼阶段中很重要的一点是使炉料中的着色剂稳定地保留在玻璃体中，这就是注意以下几点：

1）加料温度不应偏低，加料要少加勤加，使加入后炉料发生分解，即与其他易熔成分生成共熔化合物，再形成硅酸盐或硼酸盐。

2）加料时严格控制气氛。例如：吸热玻璃 XRB_1、中性灰玻璃中含着色剂铁，在玻璃中要求呈现 Fe^{2+} 状态，一旦炉料成了玻璃液，铁离子的价态变化就困难，加料时必须严格控制炉内气氛呈还原性。熔炼黄色、橙色、红色截止型玻璃，玻璃中都含着色剂 CdS 和 Se，在氧化气氛下，易形成

SO_2 和 SeO_2 而挥发，加料时应控制炉内气氛成中性或弱还原性。

3）熔炼无色截止型玻璃 WB_{210}，WB_{230}，黑色透明紫玻璃 ZWB_1，ZWB_3 时，微量杂质铁的引入，将使玻璃透紫性能大大降低，加料时不能采用不锈钢等材料制成的料勺和容器。

在玻璃液形成初期，尚有大量气泡和条纹，着色剂分布也不均匀，必须在下一阶段通过提高温度和进行搅拌以便除去气泡和条纹，并使着色剂均匀分布，促进玻璃液均匀，这一阶段称为澄清和均匀。此阶段应注意的问题有：

1）澄清阶段，玻璃的某些着色剂还有少量挥发，所以澄清温度和时间不易过高过长，并对每一个牌号，应保持恒定。

2）对于无色截止型玻璃 WB_{210}、WB_{230} 和黑色透紫玻璃 ZWB_1、ZWB_3，在澄清和均匀阶段，玻璃液应避免与铁、不锈钢用具接触。

3）无色光学玻璃中一般采用 As_2O_3 和 Sb_2O_3 作为澄清剂。有色光学玻璃中有相当一部分牌号需要在还原和中性气氛下熔炼；有些着色剂不能与 As_2O_3 和 Sb_2O_3 一起使用，澄清剂的选择，除 As_2O_3 和 Sb_2O_3 外，还可选择 NaCl、Na_2SO_4、氟化物等。

对于生产量大的品种，例黄色、橙色、红色截止型玻璃，吸热玻璃等可采用连续熔炼工艺。连续熔炼炉，熔炼工艺过程与无色光学玻璃相似。

（3）玻璃成型、退火和显色

光学玻璃熔炼后，须制成一定大小和形状的毛坯，经退火，一些品种再经显色，检验后作为成品出厂。成形和显色是有色光学玻璃生产过程中重要的工序之一。成形方法和显色的技术水平高低是决定成品率高低和质量好坏的重要因素之一。

用坩埚熔炼的有色光学玻璃，成形都采用浇注法。浇注法又可分为大黏度浇注和稀黏度浇注。黑色透紫玻璃 ZWB_1，ZWB_3 成型采用稀黏度浇注，其他品种采用大黏度浇注。

无色光学玻璃制造的光学零件要有高度的光学均匀性，必须进行精密退火，有色光学玻璃的光学均匀性要求没有无色光学玻璃的高。它的退火要求主要是消除在成形中产生的永久应力，采用慢速退火即可。退火温度、退火温度范围内保持的时间、降温速度应根据不同品种和玻璃毛坯的尺寸，通过实验方法制订。对于有特殊光学均匀性要求的有色光学玻璃也需进行精密退火。

有些着色剂（例 Mn、Se 等）的着色状态在退火阶段中还会发生变化，对含这类着色剂的玻璃，退火温度的确定不但要考虑应力的消除，也要考虑着色状态的变化。

所谓显色，是指退火检验后的玻璃再重新加热到一定温度（显色温度），在此温度下保持一定时间（显色时间），使玻璃中的着色化合物呈现一定的光谱特性。需要二次显色的玻璃有黄色、橙色、红色和近红外截止型玻璃。

显色温度和显色时间通过实验确定。从退火后的大块玻璃中，取若干小块试样，在不同温度和不同时间下热处理。冷却后，研磨、抛光、测定光谱特性，选定合适的温度和时间，不同炉号玻璃，由于熔炼、成形、退火时的热历史不完全相同，每个炉号玻璃的显色温度和时间都要通过实验确定。

显色玻璃的光谱特性受显色温度影响较大，为使大块玻璃的颜色达到均匀，显色应在精密退火炉内进行。精密退火炉的要求与无色光学玻璃退火用的精密退火炉相同。

对于显色温度较高的近红外截止型玻璃，显色时玻璃已接近软化，显色时放置玻璃过程中要用石棉纸把玻璃隔开。

显色玻璃的条纹、气泡等质量检验应在显色前进行，因为显色后由于玻璃颜色深，难以检验。

4.2 器皿玻璃

4.2.1 玻璃器皿的生产

器皿玻璃的种类很多，按用途可分为各种饮料器皿（如水具、酒杯等）、装饰艺术制品（如花瓶等）、日用杂件（如盘碟、烟灰缸等）、炊具（如烤盘、煎锅、烧锅等），按组成可分为一般器皿、晶质玻璃两大类型。

玻璃器皿具有以下的特点：高的透明度、白度或鲜艳的颜色；表面洁净，有良好的光泽和清晰的图案；不允许有破坏外形的结石、条纹等缺陷以及尖锐和锋利的边缘；具有能满足使用要求的热稳定性、化学稳定性和机械强度。

晶质玻璃除了具有一般器皿玻璃的特点以外，还应具有对可见光最大透明性（光吸收很少，一厘米的玻璃光吸收率不超过 2%）与良好的白度（在日光下观察，应该是无色或很弱的蓝色）。铅晶质玻璃还具有高的折射率和色散（根据铅含量不同，n_d 可在 1.54 以上），反射光特别强，光彩夺目；同时还具有高的相对密度（可达 3.0 或 3.0 以上）。含 PbO25%以上的晶质玻璃制成的器皿，敲击时发出清脆的响声。因此常用晶质玻璃来制造高级器皿与艺术制品。

（1）器皿玻璃的化学组成

器皿玻璃除了具有高的透明度、白度与光泽等外，其组成还必须符合下列要求：

1）满足使用时要求的热稳定性和化学稳定性。食具要求有毒组成的溶解量不能超过规定，每个制品铅（Pb）的溶解度小于 2.0 μg/g，砷（As）小于 0.1 μg/g。

2）易于熔制和澄清。

3）符合成形方法所要求的黏度-温度曲线。

4）在熔制、成形和加工过程中不易析晶。

晶质玻璃应具有晶莹夺目，光泽美观等特点，常具有较高的折射率和比重。

由于器皿玻璃的透明度要求高、所以必须严格控制玻璃组成中的铁含量。各国器皿玻璃中含铁量如表 5.3-67。

表 5.3-67 各国器皿玻璃中含铁量

含铁量	国际市场标准	日本	捷克	前苏联
Fe_2O_3/%	0.015～0.02	0.01～0.015	0.015	0.02～0.04

设计组成时，含铁量应不超过国际市场标准的数量。

玻璃组成中 SiO_2 含量的增加，有利于提高玻璃的透明度。在碱金属氧化物中 K_2O 比 Na_2O 折射率高，具有光泽，同时其透明度、白度都比较好，但是一般机制器皿中，因钾的原料在我国价格比较高，所以加入量不会太多，甚至不加。

氧化铝虽有一系列的优点，但含量高时，黏度变大，容易产生条纹与线道。同时，原料如用长石，则铁含量高；如用工业氧化铝，则价格高，且较难熔。所以器皿玻璃中有的不加入氧化铝，即使加入，其用量在 1.5%以下，原料以用氢氧化铝引入氧化铝较好。氧化钙含量高，增加玻璃析晶倾向，同时其硬化速度与脆性也增加。在人工成形的玻璃器皿中，氧化钙一般在 6%以下，玻璃料性比较“长”，且能反复进行炉前加工而不析晶。即使采用机械成形，氧化钙含量也在 7%左右。氧化镁黏度大，人工成形的组成中，一般不加入。在机械成形时，为了减少析晶倾向，有时也加入 1%～3.5%的氧化镁。

为了增加玻璃的折射率、光泽，使料性变“长”和起一

定的助熔作用，在一般器皿玻璃组成中加入少量氧化铅、氧化钡。此外还加入少量的氧化硼、氧化锌，不仅可以增加光泽，还可提高玻璃的化学稳定性与热稳定性。

至于铅晶质玻璃，由于要求有高的折射率、色散与比重，故加入较多量的氧化铅。不同要求的产品，氧化铅的含量不同，按其中氧化铅的含量，分为铅晶质玻璃（全铅晶质玻璃）含 PbO 30%～35%，中铅晶质玻璃含 PbO 24%～30%，低铅晶质玻璃含 PbO12%以下。20 世纪 50 年代以生产低铅（PbO 5%～12%）晶质玻璃为主，60 年代以生产含 PbO 18%～28%的中铅晶质玻璃为主，70 年代主要生产含 PbO 24%的中铅晶质玻璃，生产全铅晶质玻璃的工厂反而减少。铅晶质玻璃常用的组成为 K_2O-PbO-SiO_2 系统。如在铅晶质玻璃中用 BaO 代替 PbO，就成为钡晶质玻璃。一般钡晶质玻璃中含 BaO15～20%，钡晶质玻璃的透明度、白度、折射率都低于铅晶质玻璃，且较难熔，易产生二次气泡，硬度也较大，刻花加工费时，除苏联外，其他国家很少应用。混合晶质玻璃是以 BaO、ZnO 代替部分 PbO，应用也不普遍。至于钛、锆晶质玻璃还属于小批量试验，没有进行推广。因熔制时 PbO 挥发较多，为了达到含 PbO 24%（分析组成）的数值，计算配方时要考虑挥发量，加以校正。

套料的组成除了符合上述要求外，还应考虑到各层玻璃料的膨胀系数必须一致，相差不能大于 3×10^{-7}，否则就会产生炸裂。

玻璃炊具必须具有高度的热稳定性与机械强度。咖啡壶与加热菜食的玻璃制品（加热温度 100℃以上）采用耐温急变高的（$\Delta t>200$℃）和膨胀系数低的（$\alpha_{20-300℃}=33\times10^{-7}$/℃）派来克斯类型的玻璃。火焰直接加热的玻璃炊具，通常采用铝硅酸盐无碱玻璃组成与微晶玻璃组成。微晶玻璃的热稳定性很高（$\Delta t>600$℃），力学强度也很好，是制造火焰直接加热炊具的较合适的材料。锅盖的热稳定性不如锅身要求高，可采用派来克斯类型的玻璃组成。

(2) 器皿玻璃的原料

器皿玻璃常用原料有石英、石英砂、方解石、石灰石及纯碱、红丹、氧化锌等。

为了保证器皿玻璃的透明度、白度或颜色玻璃的纯正色调，对原料中的有害杂质 Fe_2O_3、Cr_2O_3、TiO_2 等，必须控制在一定数量以下。石英（或石英砂）中的 Fe_2O_3 量对玻璃中铁含量有很大影响。根据测定，钠钙玻璃中的 Fe_2O_3 来源，由石英（或石英砂）引入占 61%，其他原料占 9%，坩埚占 25%，操作占 5%，因此对石英原料中铁含量必须严格控制。特别是晶质玻璃原料中铁、钛、铬含量一定要求在规定的标准以下。各国生产器皿玻璃和晶质玻璃对原料中杂质要求如表 5.3-68。

表 5.3-68 器皿玻璃石英砂原料的要求

国别	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Cr_2O_3
中国器皿玻璃用石英（工厂标准）		0.015～0.02		
中国晶质玻璃用石英（工厂标准）	99.7	0.011～0.015		
英国 A 级石英砂	99.6	0.013		0.000 15
英国 B 级石英砂		0.01		0.000 2
日本石英砂		0.008		
法国石英砂		0.01		
捷克（T15）石英砂		0.013～0.015	0.0236	3.1×10^{-8}
前苏联石英	99.6～99.8	0.005～0.006	0.001	
前苏联石英砂	99.5～99.6	0.009～0.01	0.005～0.007	0.01
西德、荷兰石英砂		0.013		

其他原料中杂质含量也必须严格要求，石灰石、纯碱、白云石、氢氧化铝中 Fe_2O_3 含量要求在 0.015%以下，硝酸钠、硝酸钾 Fe_2O_3 含量要求在 0.02%以下，碳酸钾要求 Fe_2O_3 0.003%以下；无水硼砂、无水硫酸钠要求 Fe_2O_3 0.01%以下，碳酸钡要求 Fe_2O_3 0.005%以下；红丹要求 Fe_2O_3 0.001%以下。

(3) 玻璃器皿的成形

玻璃器皿的品种很多，形状也不同，所以其成形方法也不同。通常有自由成形（窑玻璃）、吹制、压制、压吹、离心浇注等方法。

(4) 玻璃器皿的加工与装饰

玻璃器皿成形后，除了压制品只需要进行火抛或抛光外，其他制品都需进行一系列的加工与装饰，以美化制品和提高其艺术性，因此加工与修饰是器皿玻璃生产中一个重要工序。

1) 玻璃器皿的初步加工　玻璃器皿的初步加工包括了吹制品的炸口、磨口、烘口、磨底、磨（瓶）塞以及对制品的棱边进行加工等。

2) 研磨与抛光　研磨与抛光是玻璃器皿常用的方法，包括直角棱面的研磨，棱刻与艺术雕刻。在玻璃器皿表面研磨出许多直角棱面或宽阔面组成的各种图案，光线照射后，经过多次反射和色散，得到很好的艺术效果。

平面研磨　把玻璃制品研磨成八面、十面、十二面和十六面。研磨的过程是先粗磨、再细磨，然后抛光。

棱刻　在玻璃表面上刻出不同方向交叉的沟棱，组成箭头、丛树状、星形等几何形状，从而具有闪光的效果。棱刻有人工刻花与自动刻花两种。

抛光　在宽阔面研磨与棱刻后都要进行抛光。抛光有机械抛光与化学抛光两种。

3) 毛面装饰　毛面装饰是在器皿玻璃表面上形成一部分无光泽的毛面来衬托表面的光泽，可用喷砂或腐蚀法来达到。

4) 细线蚀刻　细线蚀刻是在制品表面上涂上一层保护胶层，用专用机床按一定的图案，用针刻去保护层，然后浸入蚀刻槽中，经一定时间侵蚀后，取出用水冲去残留酸液，再用热水除去保护层，在制品表面上针刻部分，就形成透明的图案。

5) 艺术雕刻　艺术雕刻是用不同形状、不同大小的旋转的铁轮、铜轮、砂轮，加上细的金刚砂磨料与水，在玻璃

制品表面刻出复杂的艺术图案。由于制品表面层磨去深度和磨料颗粒度不同，能在图案的各部分得到不同程度的毛面，必要时还可对某些雕刻的花纹进行抛光，以得到晶莹光泽表面，这样使图案富有立体感。

6）彩饰　彩饰是通过各种方法把彩釉施在玻璃表面，再经彩烧而成。图案美观，便于大量生产。

7）彩虹　在玻璃表面涂上一层金属薄膜，因薄膜的折射率与玻璃的折射率不同，而使制品表面具有彩虹的光泽。彩虹的色泽取决于制品的表面状态、温度和彩虹剂的成分，根据喷涂方法分为冷态喷涂和热态喷涂。

8）堆釉与上金　堆釉是一种立体浮雕的装饰，用于高级器皿。把堆釉粉和一种有机物调和成软泥，然后用手和小工具（主要是刮刀）将软泥捏成各种人物或花草贴在玻璃制品上，在580～600℃烧结，然后再把各种颜色的玻璃釉料涂上色在烤花炉内于550～580℃焙烧，即成彩色浮雕。此种装饰常常再配合上金，艺术效果很好。

玻璃制品的上金是在表面涂上一层均匀的金水（12%液态金制剂），在室温干燥30～40 min，然后在烤花窑内进行煅烧。上金是近代器皿的重要装饰方法，往往在大面积上涂金水，而且与其他装饰方法（如堆釉）并用。

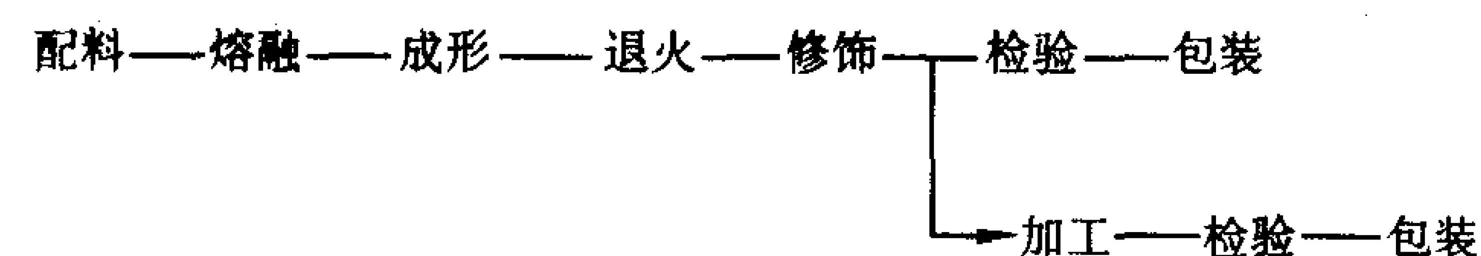
4.2.2 餐具玻璃

（1）用途和类别

玻璃餐具分为饮料杯、高脚酒杯、有柄啤酒杯、盛冰和水的壶、碟、缸、调味品皿等。

（2）制法

1）餐具制造工序　餐具制造经过下列工序



2）成形方法　有少量多品种人工制造和批量生产机械成形二种，成形原理相同。

① 回转吹制　最通用的方法，表面进行艺术修饰。

② 有模吹制　适于制造形状复杂的多角形厚壁制品。

③ 压制　模具上雕刻所需图案，用于成形具有花纹的碟、碗、厚壁杯等。

④ 离心成形　模具快速旋转，流入玻璃在离心力作用下沿模具扩展。与压制成形不同，制品内表面不接触模具，可获得内表面平滑的制品。

3）全自动成形机　典型的成形机有吹制成形的Hartford公司的H－28成形机；压制成形的Lynch公司的MDP成形机。也有用于成形高脚杯的组合成形机。

（3）玻璃的种类

一般餐具玻璃分为钠钙玻璃和铅晶质玻璃二大类。钠钙玻璃餐具以机械制造为主，除少数着色玻璃餐具以外，很少用人工制造方式。从1970年开始获得纯度较高的石英砂以来，机械制造餐具的质量，尤其是颜色得到改善。玻璃组成大约为（质量分数）：SiO_2 71%～73%、Na_2O 13.5%～14.5%、CaO 10%～11.5%、Al_2O_3 1%～2%、Fe_2O_3 0.010%～0.016%，Fe_2O_3 含量低于瓶罐玻璃。

铅晶质玻璃餐具用氧化铅含量25%左右的标准铅晶质玻璃。

耐热餐具玻璃分为硼硅酸盐玻璃和微晶玻璃二大类。

（4）装饰、加工

1）彩饰　餐具的彩饰一般用玻璃色釉或金、白金的糊状物，通过网印法完成。也研制了用热塑性颜料（常温固化、加热后成为糊状），三色以上印花的多色自动印花机可进行大量生产。

2）其他装饰加工　有磨刻、喷砂、蚀刻等几种。钠钙玻璃餐具产量大，受加工能力及价格所限制，很少进行装饰加工。

3）热处理口部强化　回转吹制的杯、带脚制品在使用过程中由于受到撞击而容易出现口部破损，从口部向下20～30 mm范围内，通过急热急冷使它的表面产生均匀的强压缩应力，口部力学强度得到提高。

4.2.3 玻璃瓶罐

玻璃瓶罐具有清洁卫生、美观、透明、化学稳定性高、不透气、易于密封、保持盛装物品性质不变以及可以多次周转使用、原料丰富、价格低廉等一系列优点，成为食品、医药、化学等工业广泛采用的包装材料。举凡化妆品、药品、食品、酒、汽水、含酒精饮料等生活必需品，几乎都用玻璃瓶盛装。玻璃瓶从盛酸类、盛蒸馏水的18 L大瓶到装香水、注射剂的几毫升的小瓶，多种多样，市场上处处可见。其形状以圆的和方的为主，而特意制成奇巧复杂形状的就数不胜数了。现在玻璃瓶罐已达到从原料配料、熔制、成形、退火以及产品检验、包装等各个生产过程完全自动化的程度。

玻璃瓶罐的主要缺点是力学强度低，易破损和盛装单位物品的质量大。由于造型设计的改进，生产工艺的严格控制与采用各种增强措施，国外对于不回收使用的一次瓶多已实现轻量化，上述两个缺点也逐步有所改善。可以预期，玻璃瓶罐今后作为可以放心使用的一类容器的地位将日益上升。

（1）概要

1）玻璃瓶罐的分类及其用途　玻璃瓶罐的种类繁多，按使用情况，可分为回收使用瓶和不回收使用瓶（一次瓶）；按制造方法，又可分为模制瓶（用模型成形的瓶罐）和管制瓶（由玻璃管制成的瓶子）；按用途又分为食品包装瓶、药瓶、化妆品瓶、文教用品瓶等。但一般可归纳为细颈瓶（小口瓶）和粗颈瓶（大口瓶）两大类。

① 细颈玻璃瓶（小口瓶）　凡瓶颈的内径在30 mm以下者，均称为细颈瓶，用来盛装各种液体物质。

② 粗颈玻璃瓶（大口瓶）　瓶颈内径大于30 mm的瓶罐，用以盛装块状、粉状和膏状物品。

2）玻璃瓶罐的基本要求　根据不同用途，各种玻璃瓶罐都有其相应的技术规定。一般来说应满足下列的基本要求：

① 玻璃质量方面　玻璃应当熔化良好而均匀，尽可能地避免结石、条纹、气泡等缺陷。无色玻璃透明度要高；颜色玻璃其颜色要稳定，并能吸收一定波长的光波。

② 物理化学性能方面

a）玻璃应具有一定的化学稳定性，不能与盛装物发生作用而影响其质量。

b）玻璃瓶罐应具有一定的热稳定性，以保证在杀菌以及其他加热或冷却过程中破损率达到极小。

c）玻璃瓶罐应具有一定的力学强度，以承受内部压力和在搬运与使用过程中所遇到的震动和冲击力、压力等。

③成形质量方面　玻璃瓶罐应按照一定的容量、质量和形状成形，不应当有歪扭变形、表面不光滑平整和裂纹与不饱满等缺陷。玻璃分布要均匀，不允许有局部过薄过厚；特别是口部要圆滑平整，以保证密封。

（2）瓶罐玻璃的化学组成

除要求化学稳定性较高的医药用瓶（如盐水瓶、血浆瓶等）和化工用瓶（试剂瓶、酸瓶）采用硼硅酸盐玻璃和高级化妆品瓶采用含铅钡或锌的晶质玻璃外，绝大多数瓶罐玻璃是以 Na_2O-CaO-SiO_2 为基础，并引入 Al_2O_3 与 MgO 以降低玻璃的析晶倾向，增进玻璃的化学稳定性、力学强度和改变玻璃的成形性质。有时也可引入少量 B_2O_3 和 BaO，用来降低玻璃的熔制温度和提高玻璃的化学稳定性。BaO还能提高玻

璃的折射率，增进瓶罐的表面光泽。萤石、硫酸盐和白砒用作瓶罐玻璃的助熔剂和澄清剂。在设计瓶罐玻璃组成时，特别要注意玻璃的黏度-温度性质，以适应成形工艺的要求。对于需要遮断紫外线等的玻璃还要加入着色剂，使玻璃着成需要的颜色；绿色玻璃用 Cr_2O_3 与 Fe_2O_3 和 MnO_2 着色，棕色玻璃用 Fe_2O_3 和 MnO_2 或硫-碳着色。盛装冷霜的瓶罐，采用以氟化物为乳浊剂的乳浊玻璃。关于玻璃的其他性质，如膨胀系数、软化温度、力学强度、化学稳定性，在设计组成时，也要给予考虑。其具体化学组成取决于使用要求、成形方法、工艺特点与原料供应条件等。

人工吹制的瓶罐，由于工艺过程比较简短且不连续，操作工人可借操作的快慢来适应玻璃的成形性质。为了提高工作效率，可采用低碱高钙的短性玻璃，其组成大致如下：

R_2O 12.5%～13%；RO 11.5%～12.5%；$SiO_2+R_2O_3$ 74.5%～76.5%。

半机械化制瓶机成形时，工艺过程较长，玻璃与金属模表面接触时间较久，因此应采用比人工吹制较长性的玻璃。其组成大致如下：

R_2O 14%～14.5%；RO 10%～11.5%；$SiO_2+R_2O_3$ 74%～75%。

用真空吸料制瓶机械成形时，雏形模直接从玻璃池窑中吸取玻璃液，由于吸料温度较高，不致有析晶的危险，玻璃的组成接近于人工吹制的玻璃。大致为：

R_2O 12%～13%；RO 11%～13%；$SiO_2+R_2O_3$ 74%～75%。

用滴料供料的自动制瓶机成形时，为防止玻璃在供料机内析晶，同时结合制瓶机的工艺特点以及制品的大小，综合考虑玻璃的组成，一般采用含碱量较高，含碱土氧化物较低的长性玻璃。例如用行列式制瓶机、林取10型制瓶机等以吹-吹法成形时，其玻璃组成大致为：

R_2O 15%～16%；RO 7%～10%；$SiO_2+R_2O_3$ 74%～76%。

如生产容量小于20 mL的小口瓶，因玻璃料比较少，冷却得较快。为使瓶口光滑平整或螺纹清晰，采用比制造大尺寸制品更长性的玻璃。其组成大致为：

R_2O 17%～18%；RO 7.5%～8%；$SiO_2+R_2O_3$ 74.4%～75%

用PBM和IIBM制瓶机以压-吹法成形时，采用比吹-吹法稍微长性的玻璃。其组成大致为：

R_2O 16.5%～16.7%；RO 8.5%～8.7%；$SiO_2+R_2O_3$ 74.6%～75%

上述玻璃的组成范围仅作为一般性参考。为了降低纯碱的用量和提高玻璃瓶罐的化学稳定性，也由于制瓶机的改进与机速的提高，玻璃组成中 SiO_2 与 R_2O 含量逐渐下降，而 Al_2O_3 和 CaO+MgO 则逐渐增加。MgO 会加速玻璃在中性或碱性溶液中脱片，因此在医药用玻璃瓶中（例如盐水瓶等）不宜多用。采用含 Al_2O_3 高的石英砂时，Al_2O_3 的含量可高达8%。近年以来因池窑不断改进和耐火材料质量的提高，玻璃的熔制温度得以提高，瓶罐玻璃组成中已很少引入 B_2O_3，BaO 的含量也有减少。为了防止熔制时挥发物污染大气，有的国家已规定不准使用萤石等氟化物为助熔剂。

（3）玻璃瓶罐的生产工艺过程

1）原料与配料　绿色和棕黄色瓶罐玻璃对于原料的含铁量要求不高，可以采用价格低廉的石英砂和天然含碱原料如霞石、瓷石、珍珠岩、钽铌尾矿砂与矿渣等。但要求化学组成与颗粒度必须稳定；高白度的化装品瓶等对于原料的要求与无色器皿玻璃相同。

社会上的玻璃废弃物，主要为破碎的玻璃容器和窗玻璃，经过清洗捡选，可以作为颜色瓶罐玻璃的碎玻璃使用。但其成分应当经常化验并对配合料进行调整。碎玻璃的用量一般为配合料的30%，其块度为20 mm^2 左右。

瓶罐玻璃主要采用湿法配料，以降低粉尘和防止配合料的分层，一般加水量3%～5%（质量）。引入一部分50%的NaOH熔液来湿润配合料也可以获得较好的结果。

配合料的粒化已在瓶罐玻璃的生产中成功地应用。

国外瓶罐玻璃多采用粉料进厂。现代化的原料和配料车间、原料运输、贮存、称量、配合料的混合、输送等已实现在控制室内进行自动控制的水平。

2）瓶罐玻璃的熔制　瓶罐玻璃一般均采用连续作业的池窑来生产，仅在熔制高级化妆品瓶时才采用坩埚窑。

生产瓶罐玻璃用的池窑，其尺寸和结构取决于产量、玻璃的颜色和成形方法。在用手工和半自动制瓶机生产的情况下，一般采用纵火焰换热式或马蹄焰蓄热室的池窑。在用自动制瓶机生产时，大都采用马蹄焰或横火焰蓄热室或金属换热器的池窑。

熔化池的深浅取决于玻璃的颜色，这与玻璃的透热性有关。熔化无色玻璃时池深为0.9～1.5 m；熔化半白色玻璃时为0.8～1.2 m；而熔化深色玻璃料时0.6～0.9 m。近年来因熔制温度提高，池窑有所加深。

由于耐火材料质量与池窑结构的改进，熔制温度与自动控制程度的提高，和采用电辅助加热，池底鼓泡等新技术以及配料工艺的改进，瓶罐玻璃池窑的生产能力也逐步增加，其熔化率可达到4 t/（m^2·24 h）以上。

3）玻璃瓶罐的成形　迄今为止，玻璃瓶罐的成形方法，可分为人工成形，半机械或半机械化和自动化成形。按照成形时所采用的方法不同，又可分为吹制法、压制法、吹-吹法、压-吹法、吹-吸法等。

①人工成形　这是曾经应用了许多世纪的古老方法。工人用铁管（吹管）在熔融的玻璃液中蘸料，先吹成料泡再直接在模型中吹成制品。这种方法的缺点是瓶口尺寸不准确，差别大，劳动生产率低，工人劳动强度大等。因此，这种成形方法仅仅在制造一些特殊形状或大容积的玻璃瓶罐时才采用。

②半机械化成形　用压缩空气来代替人工吹制，但挑料或剪料仍用人工操作。我国过去曾广泛地采用了正口机或倒口机。目前这些制瓶机已经基本上为自动化的制瓶机所取代。

③机械化或自动化成形　20世纪初，由于玻璃瓶罐的需要量激增，逐渐出现了各式各样的自动制瓶机。

1905年，第一台完全自动化的欧文斯（Owens）制瓶机问世。它利用抽气减压原理，将玻璃液吸入雏形模内。大约在1915年滴料供料法成功。这种供料方法是用专门的供料机使玻璃液成为一定形状和重量的料滴，有规律地滴入制瓶机的雏形模内。从此，采用供料机供料的各种自动制瓶机相继出现，如自动奶瓶机、自动压-吹机、林取（Lynch）制瓶机、罗兰制瓶机（Roirant）等。这些制瓶机为了连续装料，它们的模子均随着工作台一起转动。

1925年出现了第一台行列式制瓶机。它的工作台固定不动，装在其上的模子只有自身的开、闭动作。因此，机器的操作比较安全，结构比较简单。雏形由雏形模传送到成形模和由倒置翻转成正立的两个动作是同时进行的，这也是行列式制瓶机具有较高机速的原因之一。1930年将行列式制瓶机的顶芯子改换为由压缩空气操作的冲压头，使之能用压-吹法制造大口瓶。20世纪60年代德国海叶（Heye）玻璃厂又加以改进，使之可以制造小口轻量瓶。同时，由单滴料发展成双滴料、三滴料。行列式制瓶机就成为吹-吹法，压-吹法全能的高速制瓶机。目前广泛采用的是6分部，8分部或

10分部的行列机。

海叶玻璃厂在总结行列机小口瓶压—吹法经验的基础上，于1970年设计制造了H6－12制瓶机。由于该机生产能力过大，未投入生产，又设计制造了H1－2，H4－9制瓶机，成为制造轻量瓶的良好设备。

4）玻璃瓶罐的退火　玻璃瓶罐在成形后，由输瓶机再经推瓶机或钳移机送入连续作业的退火炉中进行退火。由于制瓶机的生产能力不断提高，退火炉的生产能力也不断增加，以适应成形机的需要。近年来新的退火炉如强制对流式、辐射加热式、热流再循环式等相继出现，对玻璃温度的控制、退火质量的提高、燃料消耗的降低以及退火时间的缩短都有不少改进。

退火炉操作不正常的一般原因是温度不当。如瓶罐出炉时过冷是由于加热带热量少或冷却带尾部过冷，反之瓶罐出炉过热则是由于加热带热量过多或冷却带尾部冷却不足。制品上下部温度不均匀是由于退火炉温度分布不均等所致。如发生上述情况都应当进行温度制度的调节。

（4）玻璃瓶罐的加工与增强处理

经过退火的玻璃瓶罐，在必要时还要进行如下的加工和增强处理。

1）磨口和磨塞　用玻璃塞密封的玻璃瓶罐，如试剂瓶、样品瓶、药用瓶、香水瓶等，都必需进行磨口和磨塞。磨口和磨塞是在专门的磨口机上进行的，用砂浆和加水的金刚石粉作磨料。

2）研磨和抛光　对于高级化妆品瓶，为了装饰美观，常常进行磨刻和抛光等艺术加工。一般是在特定的砂轮和抛光盘上进行，有时在细磨之后用氢氟酸进行化学抛光。

3）喷砂或酸蚀　使化妆品瓶成为毛面或在瓶罐上打印商标。

4）烧口　为了提高瓶口的质量、消除微裂纹等缺点，保证密封，对于盛装有内压力的瓶罐如啤酒瓶、汽水瓶，常在制瓶机的钳瓶处或在输瓶机上对瓶口进行火抛光。

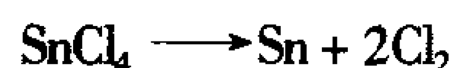
5）印花　用网印印花机将玻璃釉彩印在瓶罐表面，然后在烤花窑中进行烤花，使釉彩固着，以进行瓶罐的彩色招贴。

6）钢化　为了提高瓶罐的力学强度和热稳定性，将瓶罐进行钢化处理。瓶罐由制瓶机取出后，立即送入马弗式钢化炉内均匀加热到接近于玻璃的软化温度，然后转入钢化室，用多孔喷嘴向瓶罐内外喷射冷却空气，使瓶罐快速冷却得到均匀的压应力分布。喷射瓶身的空气压力一般为（150～210）×9.807 Pa，喷射瓶底的空气压力为（60～70）×9.807 Pa。

7）离子交换处理　又称化学钢化处理，通常是将瓶罐置于熔融的硝酸钾中，使离子半径较大的钾离子（K^+）置换玻璃中离子半径较小的钠离子（Na^+），表面发生压挤，从而形成均匀的压应力，使瓶罐强度提高。

8）表面涂层处理　玻璃表面的微裂纹对玻璃强度的降低有很大影响，将玻璃瓶罐进行表面涂层处理可以消除与减少表面裂纹或防止表面裂纹的产生，使瓶罐的强度增加。表面涂层分为热端涂层和冷端涂层两种。

热端涂层是在瓶罐成形后送入退火炉前进行的，采用低温下蒸汽压高且分解温度也较高（350℃以上）的无毒锡和钛的化合物，常用的为氯化锡（$SnCl_4$）和氯化钛（$TiCl_4$）。氯化锡和氯化钛在常温下是液态，可以直接用喷嘴喷射使其挥发为蒸汽，在热的瓶罐上沉积，经过分解、氧化形成 SnO_2 或 TiO_2 的薄膜（1～10 nm之间）。



$$SnCl_4 \longrightarrow Sn + 2Cl_2$$



$$Sn + O_2 \longrightarrow SnO_2$$



$$TiCl_4 \longrightarrow Ti + 2Cl_2$$



$$Ti + O_2 \longrightarrow TiO_2$$

由于氯化锡和氯化钛极易与周围空气中的水蒸气发生水解，影响热端涂层不能顺利进行，常用大量的干燥空气与 $SnCl_4$ 或 $TiCl_4$ 蒸气一同进入喷涂隧道，使涂层反应在干燥空气中进行。

冷端涂层是在瓶罐退火以后的涂层，一般采用单硬脂酸、聚乙烯、硅烷、聚硅酮等，用喷枪喷成雾状附着在瓶罐上，形成抗磨损与具有滑润性的保护层。瓶罐的温度根据喷涂的物料而定，一般为21～80℃。

通常玻璃瓶罐的表面涂层处理是热端涂层和冷端涂层同时结合进行的。

9）塑料套　塑料套是将热缩性的发泡聚苯乙烯薄膜或聚乙烯薄膜包在瓶子上面，以起保护作用，维持新瓶时的强度。这种薄膜不易划伤，能防震，有隔热作用，并可印刷商标。

4.3　医药玻璃

医用玻璃有安瓿、注射剂管瓶、注射药瓶、输液容器、注射器、采血管等。

4.3.1　安瓿玻璃

安瓿用于封装医疗用药剂，安瓿玻璃最为重要的是它的化学稳定性，这种玻璃早先根据它不易被水侵蚀的特征称为中性玻璃。安瓿玻璃的基础组成为硼硅酸盐玻璃，但为了改善其耐水性和有利于成形，与派莱克斯玻璃相比，增加了碱的含量，因而膨胀系数相当大（50×10^{-7}～60×10^{-7}/℃）；此外，为改善成形作业的适应性，还加入了ZnO（防止因分相引起碱浸出量的增加），添加了 Al_2O_3、CaO、MgO、BaO等。但是，加入ZnO有时在加工之际的煤气火焰会使玻璃发黑。安瓿玻璃的有代表性的组成列于表5.3-69和表5.3-70。

表5.3-69　安瓿玻璃的化学组成和线胀系数（无色）

玻璃种类	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	BaO	CaO	Na_2O	K_2O	F	线胀系数(30～380℃)/$10^{-7}K^{-1}$
N-15-A（Owens-Illinois）	71	11.0	6.6	2.2	0.5	6.3	2.2	—	53.5
8412（Schott）	73.5	9.5	5.2	2.9	0.8	6.8	1.1	0.15	51.0
BS（日本电气硝子）	72.2	10.3	6.8	2.1	0.8	6.4	1.3	—	52.0

表5.3-70　安瓿玻璃的化学组成和线胀系数（棕色）

玻璃种类	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	BaO	CaO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	F	线胀系数(30～380℃)/$10^{-7}K^{-1}$
BS－A（日本电气硝子）	70.0	9.8	5.3	2.1	0.8	5.9	2.5	0.7	28	—	53.0
A－203（Owins－Illinois）	71.5	9.2	5.3	2.1	0.8	6.4	0.8	0.7	2.8	—	51.0
8414（Schott）	71.5	7.5	5.2	2.0	0.5	6.4	1.1	1.2	4.2	0.16	53.5

安瓿用的玻璃管材要求有一定的尺寸精度，因此除特殊形状者或大尺寸者外，均实现了自动化生产，池窑中熔化好的玻璃液由拉管机连续地拉引成管材，再经加工而成。

棕色安瓿玻璃用 MnO 和 Fe_2O_3 作着色剂，这种情形下，有时铁离子会使内盛的药液着色。为此，在特殊情形下可使用无色玻璃再套色，用手工拉管。

根据市场调查分析预测，我国医药针剂将以每年 5% 的速度增长，2010 年约达 375 亿支。安瓿规格的比例为：1 mL 占 27% ~ 30%，2 mL 占 56% ~ 60%，5 mL 占 4.5% ~ 5%，20 mL占 3.8 ~ 4%。“九五”至 2010 年，约需总量 10% ~ 15% 的避光安瓿，有 10% ~ 12% 的针剂需要耐强酸、强碱的安瓿，4% 的安瓿需要优质印字。安瓿发展面临的主要问题是：配方、性能、品种与国际先进水平相差较大，外观、尺寸及偏差未达到国际一般水平；清洁度和包装质量较差；优质印字安瓿没有过关和推广。另外，国际上已经有塑料安瓿替代玻璃安瓿。不同材料的竞争，也将会对安瓿的发展产生一定的影响。

4.3.2 注射剂用管瓶

密封入注射剂用的管状容器玻璃与上述安瓿管的加工制造方法相同，材质也与安瓿玻璃相同。化学稳定性指标为碱浸出量按 0.02 mol/L 的硫酸耗量计算，不得超过 0.3 mL，在 100℃的温差的热冲击下不得破裂。

4.3.3 注射药瓶

用于盛装医疗药品，分为 10 mL、15 mL 两种，碱溶出量要求较松，硫酸消耗量 2 mL 以下。因此，选用一般自动制瓶机所用的玻璃（钠钙玻璃）。

4.3.4 输液容器

用于盛装静脉注射的大容量容器。要求长期保存时，药物的 pH 值基本上不变。用做容器的材料，过去一直用硼硅酸盐玻璃，现在使用钠钙玻璃。将钠钙玻璃瓶在转变温度区进行二氧化硫气体处理，与玻璃表面的碱反应后生成芒硝，通过洗涤除去碱，经上述化学处理后的容器提供使用。

输液瓶用于输液药品的包装，目前除少量大输液（包括营养液）采用塑料袋盛装外，大部分仍采用玻璃瓶包装。输液瓶以其气密性好，清洁透明，不易变质等诸多优势被广泛采用。但是，输液瓶的重复使用已经成为当前直接威胁人们用药安全的大问题。我国药典要求，用于盛装注射用药液的玻璃瓶，其内表面的耐水性必须达到 GB 124161《药用玻璃容器的耐水性试验方法和分级》中 HC1 和 HC2 级的要求（该标准等效采用 ISO4802）。符合这项要求的玻璃有两种，一种是含氧化硼（B_2O_3）10% 的硼硅酸盐玻璃，简称Ⅰ型玻璃，它具有良好的化学稳定性。我国目前还没有这种玻璃制造的输液瓶，国际上也不多。另一种是经过内表面处理的钠-钙-硅酸盐玻璃，简称Ⅱ型玻璃，它的内表面有一层很薄的富硅层，能达到Ⅰ型玻璃的效果，为国际上广泛采用。目前我国有三分之一的输液瓶是用这种玻璃制造的，其余三分之二的输液瓶是采用含氧化硼（B_2O_3）2% 左右的非Ⅰ非Ⅱ型玻璃制造的。测试证明，输液瓶的抗水性能为Ⅱ型玻璃要优于非Ⅰ非Ⅱ型玻璃，但Ⅱ型玻璃仅仅在内表面进行了脱碱处理，形成极薄的富硅层而接近Ⅰ型玻璃，如重复使用，由于洗瓶和灌装消毒过程中的损伤，极薄的富硅层会遭到破坏而不符合国家标准。因此，国家标准 GB 2639 中明确规定，Ⅱ型玻璃仅适用于一次性使用的输液瓶，并应在瓶子底部标有Ⅱ型符号，以示区别。尽管政府有关部门三令五申严禁输液瓶回收使用，但至今仍有一些药品生产企业不顾人们的用药安全在重复使用。现在啤酒瓶因重复使用造成爆破伤人的问题已引起社会的广泛关注，而输液瓶重复使用所造成的危害却未被人们所认识。原国家医药管理局在《药品包装“九五”发展规划》中提出：“到 2000 年，输液产量约 22 亿瓶（袋），玻璃输液瓶约 15.5 亿个，其中Ⅱ型优质输液瓶由“八五”末期的 15% 发展到 50% 以上，争取 20% 的产品实现轻量化”。目前，输液瓶的制造质量水平与国外先进同类产品相比还有很大差距，主要为瓶子的轻量化、清洁度、包装及外观透明度、均匀度等。国外大输液中使用塑料输液袋的比重在逐渐增大，我国已有小部分塑料输液袋替代了输液瓶。不同材料之间的相互替代，相互竞争，将是输液瓶发展所面临的严峻课题。

4.3.5 玻璃药瓶

根据用途（装液体、粉末或片剂）、瓶口形状（直口、螺纹孔）、容积（13 ~ 555 mL）的不同，分为 15 种。对材料的要求是 0.02 mol/L 硫酸消耗量不超过 7 mL、能承受 35℃的温度差。一般钠钙玻璃已充分满足这一要求，药瓶用自动制瓶机制造。

4.3.6 其他药用瓶玻璃

注射器、采血管用与制造安瓿相同的厚玻璃管加工制造。由于注射器结构上的改进和一次使用注射器的推广，使塑料注射器日益增加。目前，外筒和芯子都是玻璃的注射器、塑料复合注射器都广泛使用。现在制造的采血管，容量为 2 ~ 20 mL。

4.4 电气玻璃

电气、电子工业用的玻璃制品的特点是对形状、尺寸的规定极端严格，对玻璃性质的要求各式各样，条件苛刻。形状有泡壳、板、管、纤维和粉末等，玻璃组成的种类繁多。

4.4.1 泡壳玻璃

1）照明用玻璃　电灯泡泡壳和直管、环形管状荧光灯管使用钠钙玻璃，封接引线的芯柱用铅玻璃。汽车车头灯的密封前灯泡用膨胀系数 $35 \times 10^{-7} \sim 40 \times 10^{-7}$/℃ 的硼硅酸盐玻璃。

钨丝在高温下挥发，长时间使用后灯丝烧断，为防止这一现象而充入卤素的灯泡称卤素灯。挥发的钨在泡壳内表面沉积，在此形成卤化物气体（$W + 2X \rightarrow WX_2$）。并在高温钨丝附近分解（$WX_2 \rightarrow W + X_2$），钨在灯丝上沉积，由此防止灯丝变细。维持这一反应继续进行（卤素循环）的条件是玻璃泡壳表面必须处于高温状态，玻璃壳一般采用石英玻璃。

高压汞灯放电管用石英玻璃制造。钠灯的放电管用内侧涂敷耐钠蒸气的钡铝硼酸盐玻璃的钠钙玻璃制造。作为这些密封容器的放电管的玻璃泡壳、照相机内藏的氙闪光灯的管壳，使用与钨封接的硼硅酸盐玻璃。

表 5.3-71 列出上述照明用玻璃的组成。

表 5.3-71 照明用玻璃的组成

成分	荧光灯玻璃	芯柱玻璃	石英玻璃	耐钠蒸汽玻璃	钨封接玻璃
SiO_2	70	59	99.9	5.0	75.5
Al_2O_3	2	1		17.5	2.6
B_2O_3	1	—		16.0	16.0
MgO	3	(BaO) 1		(BaO) 52.0	
CaO	6	—		9.5	0.4
PbO	—	27		—	—
Na_2O	16	8		—	3.7
K_2O	1	4		—	1.7
Sb_2O_3	0.2	0.2		—	(Cl_2)0.1
$\alpha/10^{-7}K^{-1}$	99.0	94.0	5.6	97	37.5
$D/g \cdot cm^{-3}$	2.49	3.02	2.20		2.25
应变点/℃	485	395	1 060		490
退火温度/℃	525	435	1 190		560
软化温度/℃	694	615	1 630		770
用途	荧光灯灯管	杜美丝封接	卤素灯	钠灯	氙灯

2）阴极射线管玻璃　阴极射线管（CRT）的应用领域，从过去的黑白、彩色显像管扩展到各种 CRT 显示器。例如工业用 TV、监视用 TV、医疗用 TV（X 射线 TV 等）、印刷照相排版、雷达、电视摄像机取景器等画面监控方面；计算机终端、OA 仪器、图形显示、个人计算机、检测器显示、示波器等信息显示方面；以及游戏机监控器和大屏幕投影 CRT 等。

CRT 玻壳如图 5.3-22 所示，由管屏（面板玻璃）、管锥（后部漏斗状玻璃）、管颈（放置电子枪）等构成。屏和锥用压制成形、管颈用玻璃管加工制造。管锥的成形也有利用离心力的旋转成形方法。玻壳的规格以方形管屏对角线（圆型的用直径）长度的英寸（in）数表示，家用的为 2～32 in、工业用的 0.5～27 in。

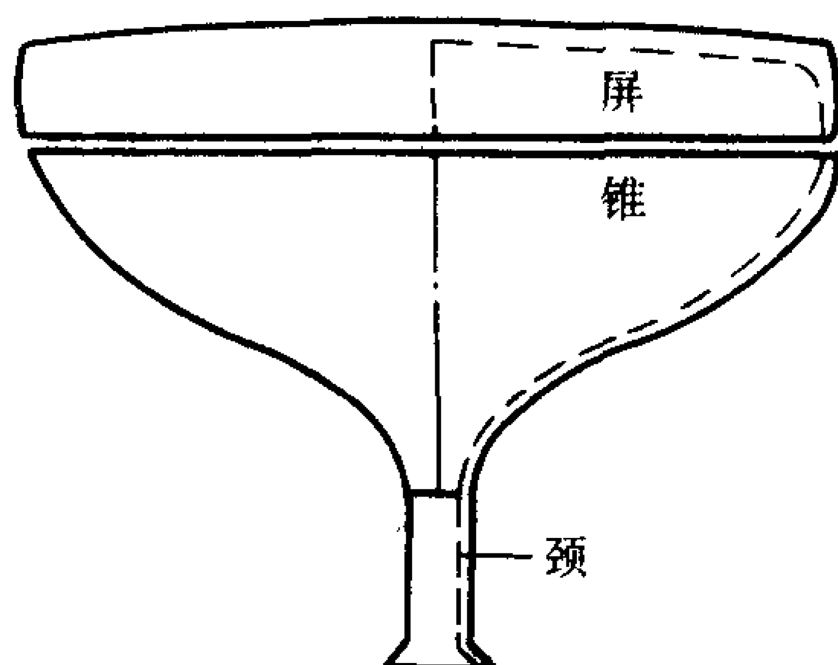


图 5.3-22　CRT 玻壳

表 5.3-72　玻璃组成氧化物的质量吸收系数（0.6 nm）$cm^2 \cdot g^{-2}$

SiO_2	2.34	SrO	53.41
Al_2O_3	2.11	BaO	25.08
Li_2O	0.55	PbO	82.87
Na_2O	1.69	ZnO	28.54
K_2O	8.45	ZrO_2	53.54
MgO	1.92	As_2O_3	33.19
CaO	8.81	Sb_2O_3	18.19
TiO_2	9.12	CeO_2	25.32

从表 5.3-72 可以看出，PbO 是吸收 X 射线的最有效的组分。因此，铅玻璃用于黑白、彩色 CRT 的管颈和彩色 CRT 的管锥。但是铅玻璃容易出现电子束照射着色，不用作管屏玻璃。管屏玻璃使用质量吸收系数大、不易被电子束还原的组分，如 BaO、SrO、ZrO_2 等。黑白 CRT（管屏和管锥）使用添加 PbO 约 3%的 R_2O-BaO-SiO_2 系统玻璃，彩色 CRT 管屏用 R_2O-BaO-SrO-ZrO_2-SiO_2 系统玻璃。

3）电子管玻璃　真空或者减压的玻璃气密容器中安装两个以上的电极，由于电极间电子、离子的运动，实现整流、放大或光电转换等，称为电子管。有高真空电子束管（X 射线管、光导摄像管、阴极射线管、行波管等），多极管（发射管、接收管），充气热阴极管（荧光灯、激光管等）和冷阴极管（氖管、计数放电管等），光电管（二次电子倍增管等）。

所用的玻璃材料有钠钙玻璃、铅玻璃等各种系统的玻璃。

4.4.2　板玻璃

用于液晶显示元件（LCD）的板玻璃（厚 0.1～1.2 mm）为硼硅酸盐玻璃和钠钙玻璃。液晶和透明电极易受碱的作用，使用时在钠钙玻璃表面涂敷 SiO_2 涂层。

薄膜 ELD（Electroluminescence Display 电致发光显示器）的制造工序中，玻璃基板必须在高温中加热，使用应变点高的无碱玻璃（铝硅酸盐玻璃等）。

表面弹性波元件采用硼硅酸盐玻璃基板，延迟线元件使用 R_2O-PbO-SiO_2 系统玻璃。

4.4.3　管玻璃

磁性合金（例如 52NiFe）级及两片平面舌簧对向封接在玻璃管中，形成如图 5.3-23 所示的舌簧开关。玻璃管中充含少量 H_2 的 N_2，以防止开关断开和闭合时，火花所引起的接点氧化、接触不良和杂质混入。舌簧开关选用 R_2O-BaO-Fe_2O_3（FeO）-SiO_2 系统吸热玻璃，用石英碘灯作为热源进行光封接。

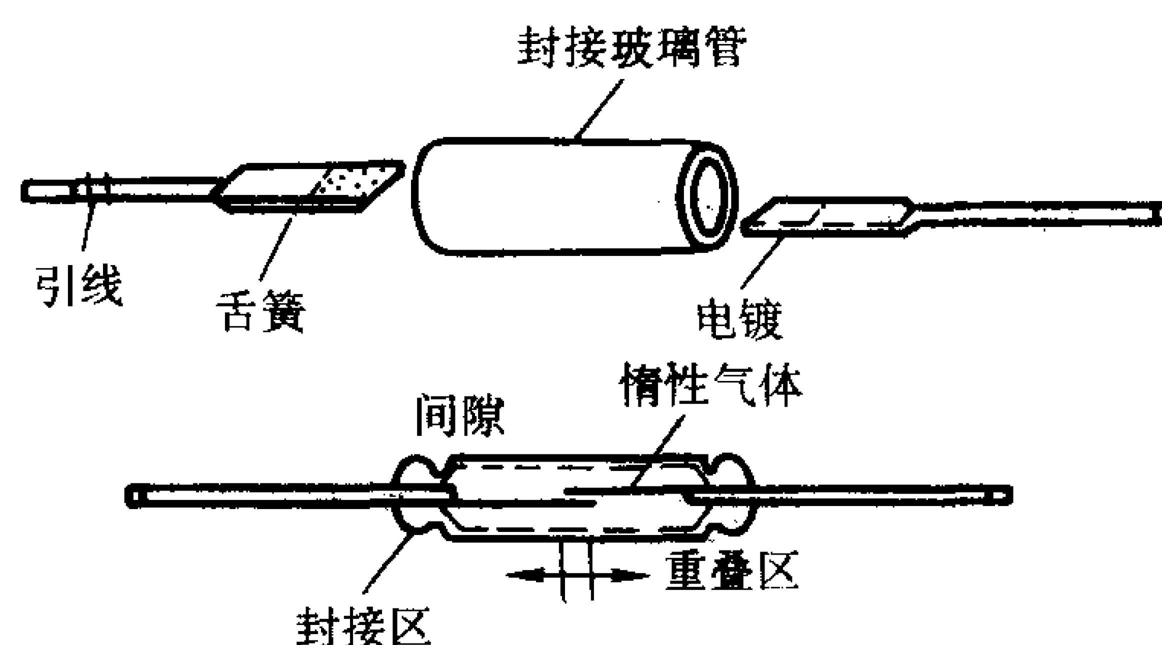


图 5.3-23　舌簧开关的结构

4.4.4　纤维玻璃

铝硅酸盐玻璃的 E 玻璃纤维，用于印刷线路板（衬铜叠层板）的纤维纱、电子仪器的接线柱等玻璃纤维增加热塑性塑料（FRTP）的短切纤维原丝、抛物面天线等用的纤维增强塑料的粗纱。

4.4.5　粉末玻璃

用于电子工业中的封接、涂层，或粘接用的玻璃粉末或糊剂。

历史上熟知的焊料玻璃是 PbO-B_2O_3-SiO_2 系统玻璃，用于电子管云母窗口的封接，膨胀系数比较高。

PbO-ZnO-B_2O_3 系统玻璃也是一种易熔玻璃，20 世纪 50 年代 Corning 公司发明这一组成系统中的结晶性焊料玻璃，以它具有优良的性能，用于彩色 CRT 的管屏和管锥的封接而著名。

将前述 PbO-B_2O_3-SiO_2 系统高膨胀易熔基础玻璃的粉末与 30～50%的负膨胀或低膨胀（锂霞石、钛酸铅等）粉末混合，制得复合焊料玻璃。这一产品由日本电气硝子开发，线胀系数 49×10^{-7}～75×10^{-7}/℃（30～250℃），封接温度 540～400℃。结晶性焊料玻璃和复合焊料玻璃的重要特点是封接强度大，大致是过去焊料玻璃的两倍。

随着电子工业的发展，粉末玻璃的使用范围扩大，用于封接（sealing）、包覆（coating）和黏合（binding）。

（1）封接用粉末玻璃

1）气密性接线柱　20 世纪 50 年代，气密性封接（hermetic seal）的半导体器件达到批量生产。当时已有用于可伐封接的硼硅酸盐玻璃（Na_2O-B_2O_3-SiO_2 系统）和钛合金封接的 R_2O-BaO-SiO_2 系统玻璃（R = Li、Na、K）。在这些玻璃粉末中加入粘合剂制成颗粒，其流动性好，容易用模具成形为片剂。煅烧时，粘合剂分解，片剂被烧结，把烧结体与引线和金属部件组装起来通过烧结炉，制得气密性接线柱。气密接线柱与元件装配，并与金属外壳焊接起来，所得部件可靠性高。

2）集成电路（IC）封装　典型的陶瓷 IC 封装（CERDIP，Cermatic Dual In Line Package）的剖面图示于图 5.3-24。

用复合焊料玻璃在氧化铝底板上焊接引线架，Si 芯片用 Au 或者复合焊料玻璃焊结，引线架和 Si 芯片粘结后，再用复合焊料玻璃将氧化铝盖与底板封接。

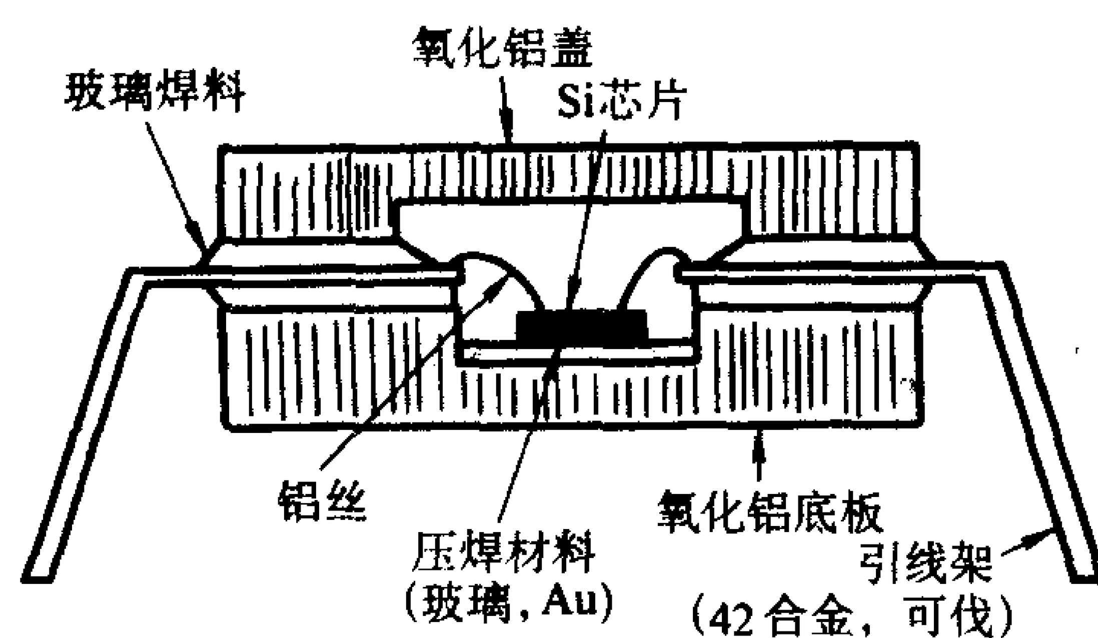


图 5.3-24 IC 封接结构

Si 芯片抗热性能差，故 IC 封装用焊料玻璃必须具备：①可在管屏和管锥的应变点（460～470℃）以下的温度封接；②热膨胀系数与管屏和管锥相同（100×10^{-7}/℃）或稍小；③在封接后排气工序的焙烧温度（约 410℃）不发生软化。

将结晶性焊料玻璃制成糊状，涂布在管锥封接边缘并干燥，与装有荧光面和阴罩的管屏装配后进炉。随着温度的升高，玻璃粉末烧结，软化流动过程中逐渐晶化。一般封接条件为 440℃、45 min。

（2）包覆用粉末玻璃

1）Si 半导体　闸流晶体管和功率晶体管等台面槽中露出的 p－n 结部分，用 $ZnO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ 系统和 $PbO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 系统玻璃薄膜保护。涂布方法有 Si 芯片上涂布浆料后用刮刀刮平的刮平涂布法，悬浮液离心沉降法和电泳法等。涂布后经干燥，烧成而形成玻璃膜。

Si 半导体的电气特性会由于碱金属元素的污染而变坏，故包覆用玻璃的碱金属杂质必须控制在几十万分之一以下。

2）整流器　玻璃模制硅整流二极管分为低压型（耐压 1.5 kV 以下）、高压型（耐压 20～30 kV）两种。低压型用 $ZnO\text{-}B_2O\text{-}SiO_2$ 系统玻璃（膨胀系数 $40\times10^{-7}\sim50\times10^{-7}$/℃），高压型用 $ZnO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ 系结晶性玻璃（膨胀系数 $35\times10^{-7}\sim40\times10^{-7}$/℃）。

3）基板　如图 5.3-25 所示的混合集成电路中，氧化铝基板上设置银钯电极，印刷过渡层（cross－over）（$PbO\text{-}ZnO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ 系统结晶性玻璃）并烧成后，设置银钯和氧化钌电阻，最后再进行上表层的印刷和烧成。过渡层采用结晶性玻璃的理由是为了能承受反复的煅烧。

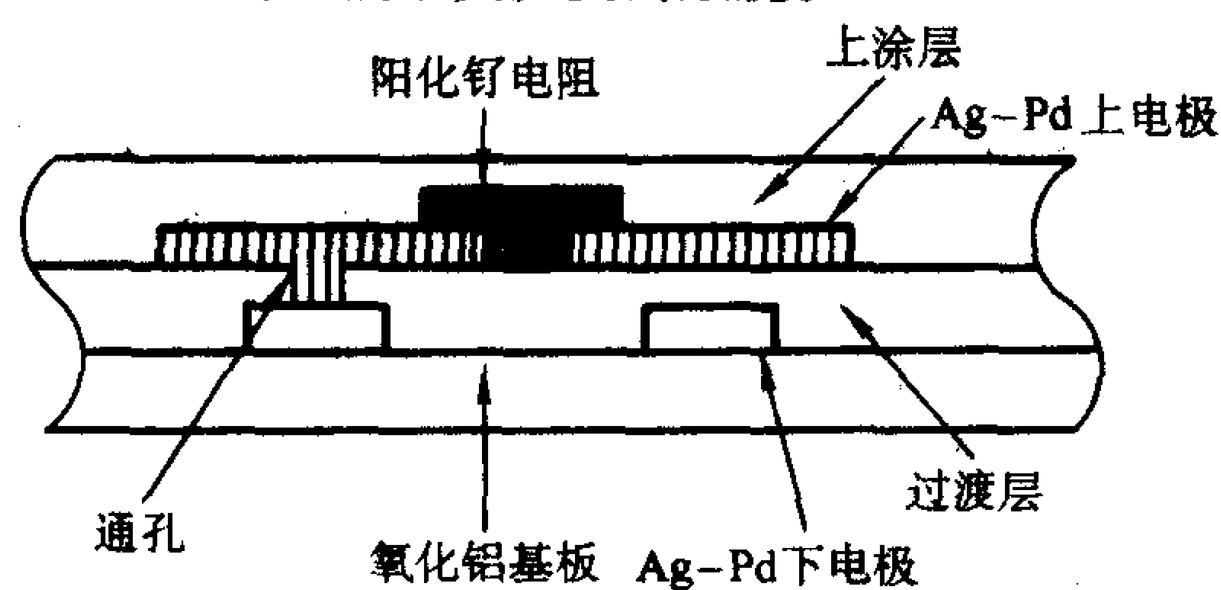


图 5.3-25 混合集成电路的结构

对用于过渡层的结晶性玻璃的要求为：①膨胀系数与氧化铝相适应；②电阻大；③介电常数尽量小；④与电极和电阻间的粘接强度大。

感热式印刷机头的薄膜型打印机中，使用涂玻璃釉的氧化铝基板。玻璃釉采用 $CaO\text{-}B_2O_3\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 系统铝硅酸盐玻璃。

4）珐琅基板　珐琅基板的优点是：①容易做成大尺寸制品；②散热良好；③可做成曲面；④有磁屏蔽效果。珐琅基板用的玻璃采用膨胀系数高（$110\times10^{-7}\sim130\times10^{-7}$/℃）的 $MgO\text{-}BaO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ 系统结晶性玻璃。用铁板代替图 5.3-25 中的氧化铝基板，即成珐琅基板。铁板上形成的玻璃层采用电泳法。

（3）黏合用粉末玻璃

1）预制烧结电极支持棒　粉末玻璃经压型烧结后称预制烧结件。可用于气密封接用的片剂，也用于支持 CRT 电子枪的电极支持棒，电子枪是使阴极发出的热电子，经若干个电极加速，形成电子束的元件。为使这些电极保持准确的距离，使用预制烧结棒，所用玻璃为膨胀系数 $24\times10^{-7}\sim26\times10^{-7}$/℃的 $K_2O\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ 系统玻璃粉末。

2）硅片黏结　陶瓷 IC 封装中，Si 片黏结在氧化铝基片上（图 5.3-24）。Si 的膨胀系数为 $32\times10^{-7}\sim35\times10^{-7}$/℃，氧化铝约为 70×10^{-7}/℃，采用 Au 为黏结剂，这是因为 Au 与 Si 的共熔点很低，约 400℃。另一方面，为降低成本，也用 $PbO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ 系统复合焊料玻璃。

3）导体和电阻黏结　金、银导体或氧化钌、碳电阻是添加玻璃粉末而烧结的。图 5.3-25 的电极和电阻的形成即为其中的一例。金、银、氧化钌采用添加 $PbO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ 系统玻璃的糊膏，而碳电阻则用 $R_2O\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ 系统玻璃焊料。

以上所述的用于封接、包覆、粘合的典型粉末玻璃的性质和用途列于表 5.3-73。

表 5.3-73 粉末玻璃的性质和用途

玻璃	系统	线胀系数 $/10^{-7}K^{-1}$	密度 $/g\cdot cm^{-3}$	软化温度/K	操作温度/℃	用途
封接用						
BH－W	非结晶性	45.5	2.28	698	1 050	气密封接
ST－W	非结晶性	95.0	2.60	663	980	气密封接
LS－0110	复合系统	53.0	4.77	400	460	IC 封接
LS－0113	复合系统	64.0	6.85	400	450	IC 封接
LS－0803	复合系统	67.5	7.19	350	400	IC 封接
XS－1175	复合系统	63.0	5.30	375	425	IC 封接
ASF－1307	结晶性	99.0	6.50	400	440	彩色 CRT
LS－0118	复合系统	72.5	7.05	390	420	荧光显示管
包覆用						
GP－014	非结晶性	43.0	3.78	635	680	Si 钝化
GP－030	结晶性	44.0	3.93	610	680	Si 钝化
GP－180	非结晶性	44.5	3.87	715	820	Si 钝化
IP－820	非结晶性	48.0	3.64	825	900	Si 钝化
ASF－1400	非结晶性	45.0	3.93	640	700	整流二极管
SM－50	非结晶性	45.5	3.97	615	670	整流二极管
SM－512	非结晶性	44.0	3.82	615	670	整流二极管
SM－36A	结晶性	36.0	3.93	610	700	整流二极管
GA－13	非结晶性	65.0	3.06	850	1 250	热感式印刷机头
GA－1	非结晶性	60.0	4.03	595	600	外壳
黏合用						
GA－12	非结晶性	73.0	2.95	560	620	电阻粘结
BO－9	非结晶性	24.0	2.15	825	1 300	电极支持棒
CF－5	复合系统	47.0	7.02	370	415	Si 片固定

4.5 电子玻璃

随着国民经济信息化的迅速发展，对各类电子信息产品的要求也就越来越高，通信、计算机、数字电视、新型显示器件、新型元器件、新型电光源等产品为了适应市场的需求而不断开发新产品、拓宽市场，对各类电子玻璃产品的技术要求也越来越严格，因此，电子玻璃是电子信息产品的基础支撑产业之一，其发展快慢、技术水平高低，也直接影响电子信息产品的发展。

电子玻璃系指可应用于电子、微电子、光电子领域的一类高技术产品，主要用于制作集成电路以及具有光电、热电、声光、磁光等功能元器件的玻璃材料。

4.5.1 开关玻璃

能显示开关动作的玻璃，简称开关玻璃。

1）开关玻璃的组成　表5.3-74列出开关玻璃的主要例子。这些玻璃大致可分为因热效应而比较难析晶的（Ⅰ组）和比较容易析晶的（Ⅱ组）两大类。前者被认为是由稳定的玻璃网络组成，后者则比较不稳定。作为Ⅱ组例子的 $Ge_{15}Te_{81}X_4$ 玻璃（X为Ⅴ、Ⅵ族元素），其组成接近于Ge-Te二成分系统的共熔点。由于共熔点较低（375℃）熔融物的黏度相当大，适于形成玻璃。少量添加物X是为了使玻璃稳定。

表5.3-74　开关玻璃组成

Ⅰ组
As-Se-Te系、Ge-As-Se系、Ge-Sb-Se系、Si-Ge-As-Te系、［例如 $Si_{10}Ge_{10}As_{30}Te_{50}$、$Si_{18}Ge_7As_{25}Te_{40}$（数字为原子百分含量，以下相同）］
Ⅱ组
Ge-Te-X系、Si-Te-X系（X为少量的Ⅴ、Ⅵ族元素），（例如，$Ge_{15}Te_{81}Sb_2S_2$）

2）开关玻璃的特性　采用玻璃半导体的开关元件的一般特点为：与晶体比较，不易受杂质及结构缺陷的影响；制造简单；因其本身的固有性质而能制成薄膜元件，使元件结构简单化，容易制得体积小容量大的制品等。

3）开关玻璃的应用　开关玻璃主要用于阈值开关，模拟元件，存贮元件，光存贮元件，全息照相，感光材料，显微胶片，印刷，电致发光显示，静电复印，照相板等方面。

4.5.2 延迟线玻璃

固体中的声速比真空中电磁波的传播速度慢 $10^4 \sim 10^5$ 倍，因而利用对声波吸收小的材料，制成主要用于视频仪的中频、高频、甚高频区电信号的超声转换，处理的存储元件（延迟线）。由于玻璃容易制得声波衰减微小、各向同性的大尺寸材料，故数十微秒到1 000 μs的延迟线用玻璃制造。要求延迟线的特性为：引入的损耗小，延迟时间在规定的范围内，有一定的频带宽度，噪声信号小等。如果换为玻璃材料的特性，则声波的衰减微小、尺寸精度高，延迟时间不随温度变化，材料均匀等。

1）玻璃组成　从玻璃衰减考虑，石英玻璃是最好的材料，延迟时间达1 000 μs的延迟线用石英玻璃制造。根据Whitney的公式，以MHZ表示频率 F 时，石英玻璃的衰减损耗与 F 的关系可表示为

$$\text{损耗}\ (B/\text{cm}) = 3\times10^{-4}F + 1.9\times10^{-5}F^2 \qquad (5.3\text{-}4)$$

石英玻璃的缺点是延迟时间的温度系数大，约为 80×10^{-6}℃$^{-1}$。为维持正确的延迟时间，延迟线必须放在恒温槽内。

视频仪用的延迟线的延迟时间仅几十微妙，衰减还不是主要问题，但要求环境变化时延迟时间保持恒定。剪切模量随温度的变化，可通过改变修饰氧化物而使之成为负值。现在正研究对延迟时间的温度系数小的零温度系数玻璃。

这种零温度系数玻璃是含PbO 40%以上的硅酸盐玻璃。碱金属对玻璃热历史要产生不良影响，最好少用，但为了玻璃容易熔融，不易失透等，在一定程度上还是必要的。

2）热历史　玻璃在一定温度下长时间放置，便接近于与此温度相对应的稳定状态。延迟时间及其温度特性同折射率、密度一样，也随热处理条件而变。考虑到它与作为玻璃成分的碱金属离子移动有关，玻璃中的碱含量应尽可能低。从退火温度开始冷却时，高碱玻璃的冷却速度必须控制在0.05℃/min以下，而低碱玻璃则在0.5℃/min便可。

延迟时间随时间的增长而变化的现象可通过上述热处理来防止。如再在80～150℃下保持1 h以上，可使延迟时间进一步稳定。

4.5.3 激光玻璃

随着激光技术的飞速发展，激光玻璃也越来越受到人们的重视。与其他激光工作物质相比，激光玻璃有一些独特的优点：

① 玻璃的化学组成可以在很宽的范围内改变，因此可以制备出各种性质不同的激光玻璃；

② 掺入玻璃中的激活离子的种类和数量限制较小；

③ 容易制得大尺寸的激光棒或激光圆盘。

激光玻璃由基础玻璃掺入激活离子而成。激光玻璃的物化性质主要由基础玻璃决定，其光谱性质则主要由激活离子决定。基础玻璃和激活离子彼此间相互作用，激活离子对激光玻璃的性能有一定的影响，而基础玻璃对他的光谱性质的影响亦相当重要。

1）激光玻璃的组成　基础玻璃以硅酸盐玻璃为最好，钡冕玻璃和钠钙玻璃的荧光寿命长，重火石玻璃的激光振荡阈值低。典型的组成列于表5.3-75。Nd_2O_3 的合适加入量为3%～5%，超过6%将招致荧光强度和荧光寿命减少。

表5.3-75　激光玻璃组成示例

成分	钠钙玻璃	碱钡玻璃	钡冕	火石
SiO_2	67.2	72.0	59.0	65.5
Na_2O	15.9	7.5		20.2
K_2O	0.2	7.5	12.0	—
Li_2O		1.0	—	—
CaO	10.8	—	—	10.0
PbO	—	—	—	—
BaO	—	5.0	22.0	—
ZnO	—	1.3	—	—
Al_2O_3	0.75	1.5	—	0.5
As_2O_3（Sb_2O_3）	0.035		1.0	4.0
Nd_2O_3	4.8	4.2	6.0	

硅酸盐系统钕玻璃使用范围最广，其组成大致为（分子%）：$SiO_2$65%～80%，R_2O0～5%，RO 5%～10%，R_2O10%～20%。

2）敏化剂　玻璃中有效的激活离子敏化剂的组合有 $Nd^{3+}Mn^{3+}$、UO_2^{2+}；$Yb^{3+}Nd^{3+}$；$Er^{3+}Yb^{3+}$；$Ho^{3+}Yb^{3+}$等。在 Mn^{3+} 的激发光谱中，0.14有吸收，而在此附近却不存在 Nd^{3+} 的吸收，它的发射光谱位于 Nd^{3+}0.58宽度吸收带附近，Mn^{3+} 的敏化作用对磷酸盐玻璃比对硅酸盐的显著。掺 Nd_2O_3%的钡冕玻璃，荧光寿命减少到27，用硝酸铀 UO_2

$(NO_3)_3$ 作为原料引入 UO_2^{2+}，添加量以1%～3%为宜。

3）激光玻璃的应用 利用激光玻璃优良的单色性，可以作为分光光度计的光源；利用其高度的定向性和相干性，能将其发射到非常遥远的空间，广泛用于激光定向和激光测距。特别是由于激光束可以聚焦成极小的点子，能量密度极高，可用来进行激光核聚变反应和激光打孔、激光点焊等精密加工以及外科手术。配合光导纤维传输的激光通信，正日益受到世界各国的重视。

4.5.4 二次电子发射玻璃

1）固体的二次电子发射特性 用能量约10 eV以上的电子束轰击固体表面，将引起表面的电子发射。轰击电子称一次电子，发射电子称二次电子。每一个一次电子所产生的平均二次电子数称二次电子发射比，一般用 δ 表示。固体的 δ 一般随一次电子的入射能量 E_{po} 而变，在一次电子能量的某一个值 E_{max} 处出现 δ 的最大值 δ_{max}。使一次电子倾斜入射到二次电子发射面，一般 δ_{max} 增大，而随着温度上升，δ_{max} 变小。δ_{max} 可被认为是物质的常数，金属、半导体为0.5～1.5，绝缘体在2.0～2.4。各种固体的二次电子发射特性列于表5.3-76。

表5.3-76 各种物质的二次电子发射特性

分类	物质	δ_{max}	E_{max}/V
单质半导体	Ge（单晶）	1.2～1.4	400
	Si（单晶）	1.1	250
化合物半导体	Cu_2O	1.19～1.25	400
	PbS	1.2	500
金属化合物	$SbCs_3$	5～6.4	700
	SbCs	1.9	550
	CeCs	7	700
绝缘体	LiF	5.6	—
	NaCl（镀膜层）	14	1 200
	NaBr（单晶）	24	1 800
	MgO（单晶）	23	1 200
	BaO－SrO（镀膜层）	5～12	1 400
陶瓷半导体	$BaTiO_3$	1.40～1.65	200～250
	$ZnTiO_3$	1.90～2.40	200～250

固体的二次电子发射比可以通过一次电子在固体内某一深度产生的二次电子数，以及这些电子以何种几率从固体表面发射而求得。入射到固体中的电子，其行程与入射能量的二次方成比例，在行程终了的附近产生二次电子。这些电子按照指数函数关系的吸收定律到达表面，具有能量超过表面势能的内部二次电子成为发射电子。因此，内部二次电子的生成和发射与固体的禁带宽度 E_G、表面势能 W_a 有密切的关系。在 E_G 大的绝缘体内部产生的二次电子具有较大的能量，超过 W_a 从表面发射的概率高。E_G 小的金属、半导体中，二次电子的能量低，而且与自由电子碰撞而损失能量，不容易超过 W_a，因此 δ 值小。

2）玻璃的二次电子发射特性 已测定的玻璃二次电子发射特性见表5.3-77所示。与其他材料比较，玻璃具有如下特点。

① 玻璃的 δ_{max} 比金属大，但低于绝缘体，在2～4范围内。

② 与 δ_{max} 对应的 E_{max} 在300～400 eV左右。

③ δ_{max} 在450℃以前基本上与温度无关。

玻璃的这些二次发射特性可以从它的结构不规则、内部电子的平均自由行程非常短来说明。例如5 eV的二次电子在MgO晶体中的行程为7.5Å，而在玻璃中仅2Å左右。与其他绝缘体比较，玻璃中二次电子到达表面所发生的碰撞次数增加，因此 δ 降低。由于行程短、不受晶格振动的温度变化的影响，因此不存在温度效应。

表5.3-77 各种玻璃的二次电子发射特性

玻璃	E_I/V	δ_{max}	E_{max}/V	E_{II}/V
石英	30	2.1	400	2 300
Pyrex	—	2.3	400	2 500
Grundlach	—	3.1	400	4 000
钠钙玻璃	30	2.5，2.6	400，300	—
铅玻璃	25	2.9	350	—
还原铅①	—	3.4，3.6～4.2	300	—
$B_2O_3-Ce_2O_3-Fe_2O_3$	—	2.5	—	—
$V_2O_5-P_2O_5-Cs_2O$	—	1.6	350	2 000
As_2Se_3	—	1.65	750	—
As－Se－Te	—	1.55	600	—

① 用氢还原铅玻璃，表面生成 10^8～10^{10} Ω·cm的导电膜。

4.5.5 法拉第玻璃

法拉第效应就是平行于磁场方向射入的直线偏振光，再通过磁场中的透明物质时偏振面产生旋转的现象。用数学是表示为

$$\theta = VLH \tag{5.3-5}$$

式中，θ 为旋转角，min；L 为试样长度，cm；H 为磁场的大小，Oe；V 为物质固有的比例系数，称为菲尔德常数（Verdet），min/（Oe·cm）。尤其是V值大的材料是最近飞速发展的激光光学系统中作为光隔离器元件不可缺少的材料。

法拉第旋转玻璃分为两类，顺磁玻璃和逆磁玻璃。

1）玻璃组成及其制法 顺磁玻璃是将适当的高浓度的稀土离子溶解在基础玻璃中而制得。一般地说，三价稀土氧化物玻璃属于顺磁玻璃，因为他们的偏振面在磁场作用下产生顺磁效应，即产生磁场的电流方向与偏振面的旋转方向相一致。基础玻璃有硅酸盐、硼酸盐和磷酸盐。顺磁旋转只与稀土氧化物的浓度有关，而与基础玻璃组成无关，且菲尔德常数近似正比于稀土离子的浓度。为了制得稳定的玻璃，希图离子的含量应控制在20%～30%（分子）之间。

在制备稀土顺磁玻璃时，熔制气氛十分重要，一般选用还原气氛，使稀土离子取低价状态存在，有利于菲尔德常数的提高。为此，基础玻璃用酸性介质，酸性越强，还原性越强。通常稀土离子以氧化物或碳酸盐引入，P_2O_5 用磷酸氢二铵引入。玻璃原料亦取粉末状，并充分混合。

2）法拉第旋转玻璃的应用 法拉第旋转玻璃常用于调制激光，或用作让光通过一个方向的光隔离器。

4.6 颜色玻璃

颜色玻璃是指由于玻璃中含某些特殊成分而对特定波长的光（可见、不可见）具有选择性吸收或透过性能的玻璃。早在公元前约1 400年的古埃及，人们就已经制造出深蓝色的玻璃容器。目前，颜色玻璃广泛用于制作玻璃容器、镜片、医药玻璃或工艺美术品等。特别是滤光玻璃，又称有色光学玻璃，它们在光、电子信息和光通信等高技术领域有广泛的应用，本节将主要介绍这一类玻璃的着色机理、种类、性能、制造过程和用途。

4.6.1 玻璃的着色机理

玻璃对光的吸收是它呈现颜色的一个重要原因。根据物质结构理论，物质对光的吸收是由于原子中的电子在接受光能后由较低的能级（E_1）跃迁到较高的能级（E_2）。若两能级的能量差（$E_2—E_1$）等于可见光的能量，即相当于 780～380 nm，就呈现颜色。能量差愈小、吸收光的波长愈长，呈现的颜色愈深。反之，能级差越大、吸收光的波长愈短，则呈现的颜色愈浅。当基态与激发态的能量差大于 25 000 cm^{-1} 时，变为无色。

度量玻璃的光吸收可采用 Lambert-Beer 定律

$$I = I_0 \exp(-\alpha c X) \qquad (5.3\text{-}6)$$

式中，I 为透过光的强度；I_0 为入射光的强度；X 为试样的厚度，cm；c 为着色剂的浓度，mol/L；α 为吸收系数或称消光系数。

上式可改写成 $I/I_0 = \exp(-\alpha c X)$

由此式可见，吸收系数 α 实质上是各类色心（着色剂）对光吸收强弱的度量。当它们对光的吸收愈大，E 亦愈大。因而吸收系数也表征了两个能级之间电子跃迁的难易程度。

玻璃的着色是由于可见光透过玻璃时，不同波长的光透过程度不同而产生的。究其原因是由于：①溶解在玻璃中的着色离子的电子跃迁引起对光的吸收；或②分散在玻璃中呈胶体状的元素对光产生散射和吸收；或③分散在玻璃中的化合物微粒对光产生散射和吸收；或④由于放射线等的照射使玻璃产生色心引起的光吸收等。

在实践中我们使用分光光度计来测定玻璃对不同波长光的透过率。采用色调、饱和度和亮度三个参量对颜色进行表征，这些参量与光源和观察者的色觉有着密切的关系。

亮度决定于透射光（或反射光）的强度，是颜色在“量”方面的特征。它可用总透过率来表示。

色调决定于物体反射光的波长或者是颜色玻璃透过光线中最显著的波长，也称色调主波长。是颜色在“质”方面的特征。

饱和度也称浓度或纯度，它表示这个主波长在与白光混合中所占的百分数。色调和饱和度合称为“色品”。

国际照明学会规定把红、绿、蓝作为三原色。把它们之间的百分比分别用 x、y、z 表示。三者相加等于 1。故色调只要用 x、y 两值表示即可。将光谱色中各波长所引起的色调感觉在 x、y 平面上作图标时，即得三色图（图 5.3-26）。因白色的感觉可用等量的红、绿、蓝三色混合而得，即 $x = y = z = 1/3$（图中 E 点），这点也就是饱和度最低点，而在曲线的边缘部分的饱和度最高，因此在三色图中一定的位置相应于物体颜色的一定色调和一定的饱和度。

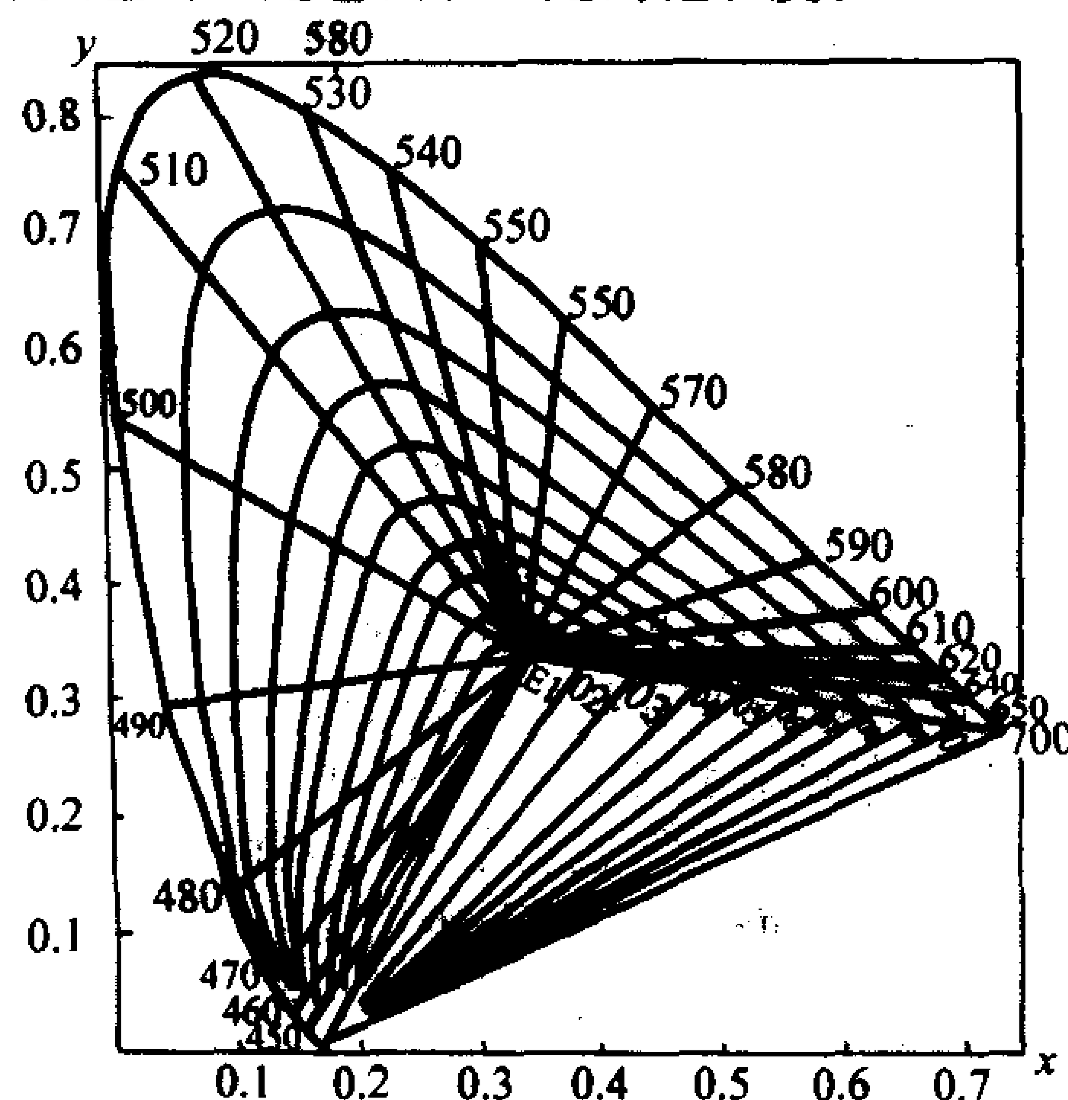


图 5.3-26 三色图

4.6.2 颜色玻璃的分类

玻璃使用不同的着色剂，则形成不同的着色机理，呈现不同的颜色，因而我们可将玻璃按其使用的着色剂分为离子着色玻璃、金属胶体着色玻璃和化合物着色的玻璃。

（1）离子着色玻璃

1）离子着色的玻璃　这是最重要也是最广泛使用的有色玻璃类之一。其中包括过渡金属离子和稀土金属离子着色的玻璃。

2）某些特殊条件下着色的玻璃　例如高能辐照和曝光等作引起的着色。

有可能使玻璃着色的离子，是在轨道上有空位、能级因配位场的影响而分裂的过渡金属离子和 f 轨道上有空位的稀土离子，他们是：钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、钼、铷、铯、镨、钕、铕、钬、钨、铂、铀等。这些元素离子几乎无例外的具有复数原子价，而其配位数随玻璃的组分而变化，因此这些离子所引起的着色因玻璃的组成和熔化条件发生复杂的变化。在有 d 电子参与吸收的过渡金属离子方面，由于 d 轨道易受周围电场的作用，受玻璃组成的影响很大，特别是对于有 3d 电子参与吸收的第一过渡金属。但对于有 f 电子参与吸收的稀土金属离子，由于 f 轨道为外层电子屏蔽，受周围电场的影响小，因而玻璃组成对着色的影响相对较小（见表 5.3-78）。

表 5.3-78 不饱和电子层离子电子层结构

电子层结构						阳离子	着色情况
	3d		4f	5s	5p		
内部各层已填满，共18个电子	1					Ti^{3+}	紫色
	0					Ti^{4+}	无色
	2					V^{3+}	绿色
	0					V^{5+}	无色
	3					Cr^{3+}	绿色
	5					Mn^{2+}	着色很弱
	4					Mn^{3+}	紫色
	6					Fe^{2+}	蓝色
	5					Fe^{3+}	着色很弱
	7					Co^{2+}	蓝色
	8					Ni^{2+}	紫蓝
	9					Cu^{2+}	蓝色
	10					Cu^{+}	无色
内部各层已填满，共40个电子			1	2	6	Ce^{3+}	淡棕
			0	2	6	Ce^{4+}	无色
			2	2	6	Pr^{3+}	绿色
			3	2	6	Nd^{3+}	紫色
			7	2	6	Eu^{3+}	无色
			7	2	6	Gd^{3+}	无色

（2）金属胶体着色玻璃

这类玻璃是通过玻璃中细分散状态的金属胶体对光的选择性吸收而着色，一般认为选择性吸收是由于金属颗粒的光散射而引起的。玻璃的颜色很大程度上取决于金属粒子的大小。例如金红玻璃，金粒子小于 20 nm 玻璃呈浅黄色，在 20～50 nm 之间呈红色，50～100 nm 之间则呈紫红色。铜红、金红、银黄玻璃即属于这一类。铜、金、银是贵金属，它们

的氧化物都易于分解为金属状态，这是金属胶体着色物质的共同特点。为了实现金属胶体着色，它们先是以离子状态溶解于玻璃熔体中，然后通过还原剂或热处理使之还原为原子状态，并进一步使金属原子聚集长大成胶体状态使玻璃着色。

(3) 化合物着色的玻璃

属于这类的玻璃主要有硫化镉（CdS）和硒化镉（CdSe）颜色玻璃。玻璃的着色是由于 CdS 或 CdS-CdSe 固溶体胶体引起的。玻璃的色调取决于固溶体中的 CdS 和 CdSe 的混合比例。如果只含 CdS，则玻璃呈黄色，随着 CdSe 的增加，从橙色开始逐渐接近深红色。硫硒化镉颜色玻璃的着色机理比较特殊，有人认为[3]，硫硒化镉着色与 CdS 和 CdSe 的半导体特性有关。CdS 和 CdSe 单晶都是半导体，它们同属六方晶系，能形成连续的混晶（固溶体）。硫硒化镉玻璃的吸收特性与 CdS·CdSe（$1-x$）的单晶极为类似，二者的截短波极限都随 CdS/CdSe 比值的减小向长波方向移动。因此硒红一类玻璃的着色与 CdS、CdSe 单晶的半导体特性有关。根据半导体的能带理论，由于硒的原子量比硫大，故硒的激活能必然小于硫，因此硒原子中满带的电子比硫原子容易激发到导带。所以在玻璃中形成的 CdS·CdSe（$1-x$）微晶体的禁带宽度，随 CdSe 相对含量的增大而逐渐下降，导致玻璃的吸收限向长波方向移动。还有人认为，硫硒化镉的着色与无色玻璃在紫外吸收的机理属于同一类型。光吸收都是由于一定能量的光将负离子上的价电子激发到激发态，使其截短波极限进入可见光而导致玻璃的着色。

4.6.3 主要的颜色玻璃及其应用

1) 紫色玻璃　紫色玻璃在可见光谱的短波区 380～440 nm 内具有代表性的透过率，纯的紫光对应于约 410 nm 的波长，波长更短的光呈紫红色色调，而 410～440 nm 的波长则呈现浅蓝紫色色调。

Mn 的化合物是最常用的紫色玻璃着色剂，特别是中度和深色的紫色玻璃。Mn^{3+} 能使玻璃着成紫色，但玻璃中绝大多数的 Mn 离子均处于不着色的二价态（Mn^{2+}），因此在熔制紫色玻璃时必须保持氧化气氛，使平衡向三价锰离子的方向移动。为了得到浅紫色调，MnO_2 的加入量应控制在 2～3 kg/100 kg石英砂；而欲得到中度紫和暗紫色调时，MnO_2 则在 4～7 kg/100 kg 石英砂。

Nd_2O_3 可用于制造工艺美术品用的紫色双色玻璃，由于用钕着色的玻璃其光谱透射曲线带有带状特性，因此能显示出色彩的双重闪变现象（二向色性）。钕的化合物着色稳定，无论是熔化条件还是基质玻璃的成分对所获得的色调都没有影响。通常 Nd_2O_3 的加入量 4～12 kg/100 kg 石英砂。

在钾玻璃中加入 NiO 和 CoO 可以制造出暗紫色滤光玻璃，这种玻璃对 300～400 nm 波长的光具有选择性吸收的特性。NiO 的加入量为 3～6 kg/100 kg 石英砂，CoO 为 1～3 kg/100 kg石英砂。

2) 蓝色玻璃　蓝色光区位于 440～500 nm 的波长范围，纯蓝光对应于 470 nm 波长。制造蓝色玻璃最常用的着色剂是钴和铜的化合物，它们可以使玻璃具有纯蓝色的蓝宝石色调，或浅绿-蓝色的酷似海水的海蓝宝石色调。

钴离子（Co^{2+}）是制造蓝宝石玻璃的着色元素。用钴着色的玻璃色调与玻璃熔化条件无关，但玻璃基质对其有影响。钾玻璃呈现蓝色，而钠玻璃为紫色，铅玻璃用钴着色能获得最纯的蓝宝石色调。由于氧化亚钴是玻璃工业所用的所有着色剂中最强的一种，所以每 100 kg 石英砂 CoO 的加入量很小：

浅色的蓝宝石——1～5 g CoO；

深蓝色的蓝宝石——100～300 g CoO。

铜离子（Cu^{2+}）着色是制造海蓝宝石玻璃的基础。在用铜着色的玻璃中，Cu^{2+} 和 Cu^{+} 之间会出现平衡，玻璃的熔化条件和基质玻璃的成分都对平衡状态产生影响。尽可能地保持氧化气氛、降低熔化温度，并采用钠基质的玻璃能使制品具有较蓝的色调。

用钴和铜着色剂加以适当组合，可抑制光谱红色和黄色部分的光透过，使玻璃呈现纯蓝色。例如：新蓝色玻璃、天蓝色玻璃，CoO:CuO 约为 1:10。

3) 绿色玻璃　绿色光位于 500～570 nm 的波长区间，绿色玻璃在该范围内具有最高的透过率。制造绿色玻璃最常用的着色剂是铬、铜、铁离子和稀土离子。

浅蓝-绿色玻璃是由于铁离子着色引起的，Fe^{3+} 使玻璃着成黄色，而 Fe^{2+} 可使玻璃着成蓝色，在两种粒子共存的条件下玻璃呈现浅蓝-绿色或浅黄-绿色，通过调整这两种离子的平衡可调整玻璃的色调。特别是在提高熔化温度，保持弱还原气氛的条件下，Fe^{2+} 的含量增加，玻璃将呈现浅蓝色-绿色色调。

在氧化气氛下熔化，同时采用铜与铬离子的组合可得到纯绿色。而采用六价态的铬（Cr^{6+}）则使玻璃着成黄-绿色。

4) 黄、橙和褐色玻璃　这类玻璃在光谱透过曲线的紫色和蓝色部分透过率较低。

在氧化气氛下熔化含少量铁或氧化铈的铅玻璃呈现浅黄色。用氧化钛和氧化铈组合着色可得到从柠檬色到橙色玻璃。使用硫化镉着色可得到黄色和褐色。

5) 红色玻璃　红色玻璃的透过曲线中红光占优势的波长大于 620 nm，其外观很像天然的红宝石，所以把它称作红宝石玻璃。

制造红色玻璃不仅取决于玻璃的成分，而且很大程度上取决于玻璃的熔化条件和热处理。玫瑰红色玻璃可采用 SiO_2 含量高而 CaO 含量低的钾玻璃，着色剂 Se 的加入量为 0.02%～0.2%。熔化在弱氧化气氛下进行。添加少量的氧化砷可稳定氧化条件。硒红宝石玻璃是红玻璃中最重要的品种之一，它具有优良的光谱性能，在光谱短波部分的透过率基本为零，而红光的透过率约为 90%。红宝石玻璃通常采用硫硒化镉着色玻璃，着色剂 CdS 的含量为 1～3 kg/100 kg 石英砂，Se 的含量 0.5～1.5 kg/100 kg 石英砂，玻璃基质应含 5%～10%的氧化锌且碱含量较小。成形后的玻璃要经过显色处理才能使玻璃呈现颜色。用金着色可得到带紫色调的红色。最常采用的基质玻璃是铅玻璃，金（Au）的含量为 0.01%～0.02%。

6) 灰色和黑色玻璃　灰色玻璃也称为中性玻璃，它的特点是在整个可见光谱范围内具有均衡的透过率，其光谱透过曲线几乎与横坐标平行，玻璃无色调。

由于没有单一着色剂能获得灰色，所以必须使用两种或三种组分的混合物做着色剂。组合着色剂的选择是要使它们所引起的颜色尽可能成为互补色。通常使用的组合着色剂有两种：$Fe_2O_3-NiO-CoO$ 和 $Cr_2O_3-NiO-CoO$。

黑色玻璃的特点是不透可见光。采用氧化铬和氧化锰组合着色剂可获得黑色玻璃。

7) 光致变色玻璃　在一定波长的激活辐射作用下产生着色，而在激活辐射终止后又退色的玻璃叫光致变色玻璃。

光致变色玻璃是在硼铝硅酸盐玻璃中，加入硝酸银、氯化钠、溴化钠及增感剂 Cu^{+} 等。将玻璃配合料在 1 400～1 500℃下进行熔化，再将成型的玻璃在转变温度和软化温度之间进行热处理使卤化银粒子析出而制成的。

光致变色玻璃的变色机理可由下式表示



$$AgCl + h\nu \rightleftharpoons Ag^0 + Cl^0 + k\nu$$

在激活辐射 $h\nu$ 的作用下，玻璃中的 AgCl 产生光分解，生成银原子（Ag^0），若干银原子聚集在一起形成银胶体粒子，即色心，使玻璃变暗；当辐射终止后，Ag^0 和 Cl^0 又会

结合，恢复到原来的 AgCl 状态，色心被破坏，玻璃将褪色。这种玻璃的变暗和退色大体是完全可逆的，即使反复几十万次也不会疲劳，目前已广泛用于人们日常生活的各个领域。

8）颜色玻璃的应用　颜色玻璃广泛用于制作玻璃器皿、工艺美术品、太阳镜、医药用玻璃、信号灯玻璃和滤光玻璃。其中透过性玻璃滤光片能改变光辐射的光谱性质，为科学研究、技术应用和显示对比度的提高提供选择性滤光，因此在光、电子信息等高技术领域有重要应用，本节将对这一类玻璃进行重点介绍。

① 选择性滤光片　这类滤光片对某一波长范围内光波具有选择性透过或吸收的特性。如：黑色透紫外玻璃，可透过 300～400 nm 波长范围内的光波，而对可见光则完全吸收，在摄影、荧光分析、飞机仪表等广泛应用；透红外玻璃，可透过不可见的红外辐射，用于天文学和国防工业中红外摄影；热滤光玻璃，能强烈地吸收热辐射，同时对可见光却有较高的透过率，用于特种光学仪器上的热辐射屏蔽。

② 防护滤光片　其主要用途是保护视力和各种精密仪器不受有害辐射的影响，这类玻璃有光致变色玻璃、吸热玻璃、中性灰色滤光片等，其中中性灰色滤光片在可见光谱区具有均衡的透过率，用于对见光的强度均匀减弱的情况，如：在防止强光炫目的各种目测光学仪器中，以及对彩色图像的正确转递不产生影响的情况中。

③ 补偿滤光片　主要用于补偿感光材料的感色范围与光源光谱分布之间的相互关系，使之对各个谱段的感光相同；或者有选择地透过具有所需感度的波长的光，如：黑白摄影中，能使各种颜色达到层次分明。

④ 对比滤光片　使用对比滤光片可使颜色的界限清晰，在显微照相中可获得所需要的对比度。

⑤ 单色滤光片：其作用是能透过光源发射的复合光中某一波长范围的单色光。用氧化钕着色的滤光片和用铀着色的碱性磷酸盐玻璃滤光片具有带状特征的透过曲线。有时为得到几个纳米波长范围的单色光，采用干涉原理，在真空中蒸镀两层金属膜的方法制备。

⑥ 色温变换用的滤光片　当照亮物体的光源谱线分布在蓝色波段和红色波段失去平衡时，则带不同于用白光观察时的色调。因此对于彩色摄影胶卷来说，规定了照明被摄物体的色光分布（色温）。若照明光源的色温与胶卷所规定的色温不同时，要将照明光源的色温变成规定的色温，用于此目的的滤光片称作色温变换用滤光片。

4.6.4　颜色玻璃的生产

（1）原料

1）引入二氧化硅（SiO_2）的原料　在一般光学玻璃中，对二氧化硅的技术要求是：$SiO_2 > 99.8\%$，$Fe_2O_3 < 0.02\%$，$Cr2O_3 < 0.001\%$，这一要求也适用于大部分的有色光学玻璃。但对于无色紫外截止型玻璃、WB_{210} 和 WB_{230}，二氧化硅原料中的 Fe 含量应小于 3 μg/g；对于 WB_{280} 和 WB_{310}，应分别小于 5 μg/g 和 10 μg/g，另一类是中性灰玻璃，以 Fe 为着色剂，对二氧化硅原料的 Fe 含量要求可高达 0.05%～0.1%。

2）引入氧化硼（B_2O_3）的原料　引入氧化硼（B_2O_3）的原料有硼酸和硼砂。使用硼砂作为原料时可以同时将 Na_2O 和 B_2O_3 引入玻璃中，但硼砂不能用于不含 Na_2O 的玻璃。对于无色紫外截止型玻璃 WB_{210} 和 WB_{230}，硼酸原料中的 Fe 含量应小于 3 μg/g，可选用分析纯级的硼酸；对于 WB_{280} 和 VB_{310} 可选用化学纯级，其他牌号可选用工业级。

3）引入氧化铝（Al_2O_3）的原料　一般以氢氧化铝 $Al(OH)_3$ 和氧化铝 Al_2O_3 引入。在磷酸盐玻璃中，可以用磷酸铝 $Al(PO_4)_3$ 引入。

4）引入氧化钠（Na_2O）的原料　一般采用 Na_2CO_3 作为引入 Na_2O 的原料，但配料中全部或部分 Na_2O 可用硝酸钠引入，一方面可作为氧化剂得到氧化的熔炼条件；另一方面将有利于玻璃的澄清，特别是与 AS_2O_3 或 Sb_2O_3 共同使用，效果最好。

5）引入氧化钾（K_2O）的原料　一般使用碳酸钾（K_2CO_3）。当需要得到氧化的熔炼条件和以 AS_2O_3 或 Sb_2O_3 作为澄清剂时，则全部或部分使用 KNO_3 作为氧化剂。

6）引入氧化钡（BaO）的原料　常用碳酸钡（$BaCO_3$）引入。也可以部分硝酸钡 $Ba(NO_3)_2$ 代替一部分 $BaCO_3$，起氧化剂作用。

7）引入氧化钙（CaO）的原料　以碳酸钙（$CaCO_3$）引入。

8）引入氧化镁（MgO）的原料　以碳酸镁（$MgCO_3$）引入。在磷酸盐吸热玻璃 XRB1 中则以氧化镁（MgO）引入。

9）引入氧化铅（PbO）的原料　通常以红丹（Pb_3O_4）引入，也可采用黄丹（PbO）引入。

10）可引入五氧化磷（P_2O_5）的原料　磷酸盐玻璃是有色光学玻璃中重要的基础组成之一。P_2O_5 的引入可以是五氧化二磷（P_2O_5），磷酸（H_3PO_4）或磷酸铝（$AlPO_4$）等不同的原料。吸热玻璃 XRB_1 是以 Fe 着色，所以组成中的 P_2O_5 可用含铁量较高的工业级五氧化二磷引入。黑色透紫外玻璃 ZWB_1 和 ZWB_3 组成中的 P_2O_5 应以铁含量低的分析级磷酸溶液引入。

11）引入氧化锌（ZnO）的原料　以工业氧化锌（ZnO）引入。

12）着色剂

① 氧化铁　引入氧化铁的原料有铁红（Fe_2O_3）和四氧化三铁（Fe_3O_4）。

② 氧化锰　一般采用二氧化锰（MnO_2）和高锰酸钾（$KMnO_4$）作为引入氧化锰的原料。MnO_2 是黑色粉末，$KMnO_4$ 是一种晶状粉末，易溶于水，形成紫红色溶液。

③ 氧化钴　一般使用黑色的氧化钴作为氧化钴的引入原料。它的成分是三氧化二钴（Co_2O_3），有时含少量的氧化亚钴（CoO）。黑色透紫外玻璃中，可用磷酸钴（$CoPO_4$）粉末引入。

④ 氧化镍　引入氧化镍常用的原料是黑色的三氧化二镍（Ni_2O_3）粉末。黑色透紫外玻璃中，可以磷酸镍（$NiPO_4$）粉末引入。

⑤ 氧化铬　重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）是引入着色剂氧化铬最适宜的原料，它是一种红色的晶状粉末，易溶于水。

⑥ 氧化铜　一般使用黑色氧化铜（CuO）粉末作为氧化铜的引入原料。

⑦ 钒　一般以五氧化二钒（V_2O_5）粉末作为引入钒的原料。五氧化二钒易吸潮，使用前必须精确分析 V_2O_5 的含量。

⑧ 稀土金属氧化物　一般都以它们的氧化物作为原料引入，例如以氧化钕（Nd_2O_3）引入钕，以氧化镨（Pr_2O_3）引入镨，以二氧化铈（CeO_2）引入铈，以氧化钬（Ho_2O_3），氧化钐（Sm_2O_3）分别引入钬和钐。

⑨ 金　配合料中一般以氯化金（$AuCl_3$）溶液引入。精确称取一定量的纯金，溶角于适量的王水，然后在容量瓶中稀释到一定体积，得到氯化金溶液，根据金的重量和稀释后的容积，可得到每毫升溶液中含金的毫克数。配合料中金的

量就可以通过量取一定体积的氯化金溶液得到。

⑩ 银　通常采用的原料是无结晶水的硝酸银（$AgNO_3$）引入。

⑪ 硫化镉　硫化镉着色的黄、红色玻璃一般以硫化镉（CdS）作为原料引入。硫化镉俗称镉黄，由于制造方法的原因，通常夹有硫化锌（ZnS），但作为着色剂引入时，硫化锌含量应很低。

⑫ 硒　一般以硒粉（Se）为原料引入。

⑬ 硒化镉和碲化镉　制造近红外截止型玻璃的着色剂硒化镉和碲化镉一般就以化合物硒化镉（CdSe）和碲化镉（CdTe）引入，CdSe 和 CdTe 可通过化学合成方法制得。

（2）配料

配料是指按核算无误的配料单，进行原料称量及混和操作。它包括原料的水分测定，原料过筛和原料称量与混和三个过程。

1）原料的水分测定　一般原料在烘箱中保持 105～110℃约 8 h后，取出称其干燥失重，得到原料的水分含量。有色光学玻璃中许多着色剂原料，例如：硫化镉、硒化镉、碲化镉和硒料等在玻璃熔炼时与原料中的水分发生化学反应，引起着色剂挥发损失的增多，使玻璃中着色剂的含量有波动，玻璃的颜色不稳定。所以基础玻璃组成的原料水分含量应该低，像石英砂，碳酸钠，碳酸钾等原料配料前都应烘干。

2）原料的过筛　在配料操作中，控制各种原料粒度组成是很重要的。粒度过大和过小都不易混和均匀，直接影响玻璃的均匀性。对于颗粒大小不均匀的原料均应先过筛再进行配料。

3）原料称量与混和　一般用人工进行原料称量。基础玻璃组成的原料，使用工业磅秤，着色剂和其他一些用量少原料可使用工业台秤或天平进行。为使原料混合均匀，在称料时对各种类型玻璃应采用不同的称量次序，着色剂混合时采用不同的方式。称量次序和着色剂混和可归纳以下几点原则。

① 难熔原料如 SiO_2，Al_2O_3，MgO 应与助熔剂如 Na_2CO_3、KNO_3、K_2CO_3 或易熔原料 Pb_3O_4、H_3BO_3 等交错称量混合。

② 着色剂应先与部分 SiO_2 充分混合后再放人原料中。

③ 着色剂 CdS 和 Se 应先与部分 ZnO 和 SiO_2 充分混合再放人。

④ 称量和初步混合后的原料，应立即进行混合。

⑤ 混料机与无色光学玻璃使用的相似，要注意的是，不同品种有色光学玻璃的混料箱应严格分开，不能混用。

⑥ 对于黑色透紫玻璃 ZWB1、ZWB3，吸热玻璃 XRB1，由于采用磷酸和五氧化二磷作原料，不能用混合机混料，应以手工混料。

（3）玻璃熔制

有色光学玻璃熔化工艺，以坩埚窑和小型池窑连熔法较为普遍，前者涉及各种类型的坩埚；而后者则主要使用各种特殊规格的熔铸耐火材料和铂金制品。小规模生产时一般都用坩埚法，大量生产则采用池窑连熔法。无论是坩埚法和池炉连熔法，在耐火材料，熔窑和熔化工艺方面都与无色光学玻璃的熔炼相似。下面就有色光学玻璃的熔化特点作一叙述。

1）加料温度不应偏低，加料要少加勤加，使加人后炉料发生分解，即加人后炉料发生分解，即与其他易熔成分生成共融化合物，再形成硅酸盐或硼酸盐。

2）加料时严格控制气氛。例如：吸热玻璃 XRB_1、中性灰玻璃中含着色剂铁，在玻璃中要求呈现 Fe^{2+} 状态，一旦炉料成了玻璃液，铁离子的价态变化就困难，加料时必须严格控制炉内气氛呈还原性。熔炼黄色、橙色、红色截止型玻璃，玻璃中都含着色剂 CDS 和 Se，在氧化气氛下，易形成 SO_2 和 SeO_2 而挥发，加料时应控制炉内气氛成中性或弱还的性。

3）熔炼黑色透明紫玻璃 ZWB_1，ZWB_3 时，微量杂质铁的引人，将使玻璃透紫性能大大降低，加料时不能采用不锈钢等材料制成的料勺和容器。

（4）澄清和均化

在玻璃液形成初期，尚有大量气泡和条纹，着色剂分布也不均匀，必须在下一阶段通过提高温度和进行搅拌以便除去气泡和条纹，并使着色剂均匀分布，促进玻璃液均匀，这一阶段称为澄清和均匀。此阶段应注意的问题有：

1）澄清阶段，玻璃的某些着色剂还有少量挥发，所以澄清温度和时间不易过高过长，并对每一个牌号，应保持恒定。

2）对于黑色透紫玻璃 ZWB_1、ZWB_3，在澄清和均匀阶段，玻璃液应避免与铁、不锈钢用具接触。

3）无色光学玻璃中一般采用 As_2O_3 和 Sb_2O_3 作为澄清剂。有色光学玻璃中有相当一部分牌号需要在还原和中性气氛下熔炼：有些着色剂不能与 As_2O_3 和 Sb_2O_3 一起使用，澄清剂的选择，除 As_2O_3 和 Sb_2O_3 外，还可选择 NaCl、Na_2SO_4 氟化物等。

4）连续熔炼　对于生产量大的品种，例黄色、橙色、红色截止型玻璃，吸热玻璃等可采用连续熔炼工艺。连续熔炼炉，熔炼工艺过程与无色光学玻璃相似。

（5）玻璃成形、退火和显色

光学玻璃熔炼后，须制成一定大小和形状和毛坯，经退火，一些品种再经显色，检验后作为成品出厂。成形和显色是有色光学玻璃生产过程中重要的工序之一。成形方法和显色的技术水平高低是决定成品率高低和质量好坏的重要因素之一。

1）玻璃的成形　用坩埚熔炼的有色光学玻璃，成形都采用浇注法。黑色透紫玻璃 ZWB_1，ZWB_3 成型采用稀黏度浇注，其他品种采用大黏度浇注。

2）玻璃的退火　无色光学玻璃制造的光学零件要有高度的光学均匀性，必须进行精密退火，有色光学玻璃的光学均匀性要求没有无色光学玻璃的高。它的退火要求主要是消除在成形中产生的永久应力，采用慢速退火即可。退火温度、退火温度范围内保持的时间、降温速度应根据不同品种和玻璃毛坯的尺寸，通过实验方法制订。对于有特殊光学均匀性要求的有色光学玻璃也需进行精密退火。

有些着色剂（例 Mn、Se 等）的着色状态在退火阶段中还会发生变化，对含这类着色剂的玻璃，退火温度的确定不但要考虑应力的消除，也要考虑着色状态的变化。

3）玻璃的显色　所谓显色，是指退火检验后的玻璃再重新加热到一定温度（显色温度），在此温度下保持一定时间（显色时间），使玻璃中的着色化合物呈现一定的光谱特性，需要二次显色的玻璃有黄色、橙色、红色和近红外截止型玻璃。

显色温度和显色时间通过实验确定。从退火后的大块玻璃中，取若干小块试样，在不同温度和不同时间下热处理。冷却后，研磨、抛光、测定光谱特性，选定合适的温度和时间，不同炉号玻璃，由于熔炼、成形、退火时的热历史不完全相同，每个炉号玻璃的显色温度和时间都要通过实验确定。

显色玻璃的光谱特性受显色温度影响较大，为使大块玻璃的颜色达到均匀，显色应在精密退火炉内进行。精密退火炉的要求与无色光学玻璃退火用的精密退火炉相同。

对于显色温度较高的近红外截止型玻璃，显色时玻璃已接近软化，显色时放置玻璃过程中要用石棉纸把玻璃隔开。

显色玻璃的条纹、气泡等质量检验应在显色前进行，因为显色后由于玻璃颜色深，难以检验。

4.7 泡沫玻璃

泡沫玻璃是人工制作的含气体的多孔玻璃材料，是由法国的圣戈班公司于 1935 年首先研制成功。泡沫玻璃内部充满大量直径在 0.1～5 mm 的开口或闭口气孔，气孔的体积占总体积的 80%～95%，表观密度为 100～500 kg/m³，具有良好的隔热、吸声、阻燃、耐侵蚀、易加工等优点，广泛应用于建筑、石油、化工、交通等领域的保温、隔热、吸声和防潮工程。

泡沫玻璃按其用途可分为隔热泡沫玻璃和吸声泡沫玻璃两种。隔热泡沫玻璃的特点是闭口气孔多、热导率小、不吸水、抗冻性好等，用于冷冻装置、地下工程、交通工具、石油化工设备等的热绝缘材料。吸声泡沫玻璃中的开口气孔多，吸声系数高，吸水率大，可用作各种类型通风管道的消声器，以及低下、地面工程，特殊建筑的墙面吸声材料等。

4.7.1 泡沫玻璃的制造

泡沫玻璃是在细磨的碎玻璃粉中加入碳酸盐或碳粉等发泡剂，再加入发泡促进剂和改性添加剂等经过均匀混合制成配合料，放在特制的模具中，经过加热、熔融、发泡膨胀、退火等工艺制成（见图 5.3-27）。

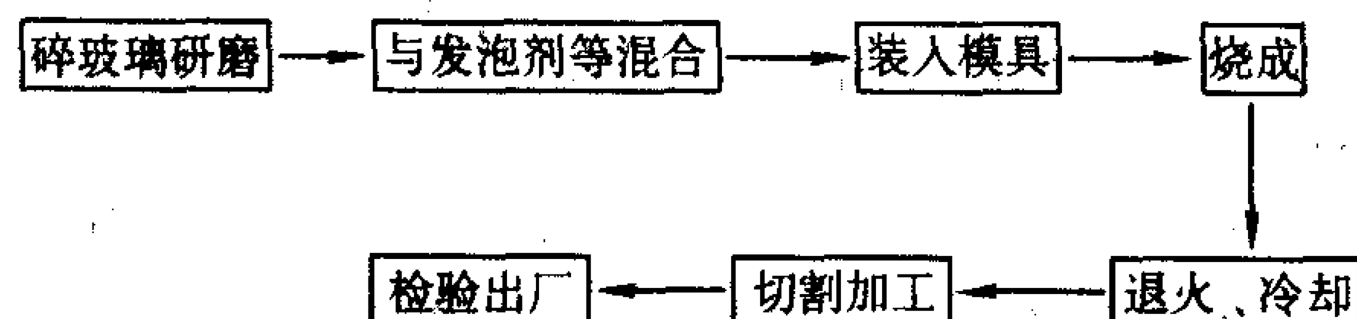


图 5.3-27 泡沫玻璃制造工艺流程

1）原料玻璃　制造泡沫玻璃所选用的原料玻璃应满足下列基板条件：

① 较低的软化温度和较小的析晶倾向；

② 在烧成温度范围内玻璃的黏度变化率小，烧成温度范围宽；

③ 含有适量的供氧组分；

④ 具有较好的化学稳定性和较低的热膨胀系数。

泡沫玻璃通常选用废玻璃作为主要原料，如：碎平板玻璃、碎瓶罐玻璃等。

碎玻璃经除杂、清洗后，须进行研磨以获得适当粒度。玻璃粉粒度对产品质量有重要影响，若粒度太大，则泡沫玻璃的膨胀性差，内部易形成粗大气泡；若太细则不利于与发泡剂的均匀混合，通常要求玻璃粉能全部通过 140 目筛（筛孔 0.105 mm）。

2）原料混合　将碎玻璃与发泡剂（碳酸盐或碳粉）、助熔剂（碳酸钠或氟硅酸钠）和改性剂（硼酸或偏磷酸钠）等进行均匀混合。通常泡沫玻璃原料组成范围是：玻璃粉 90%，碳粉 1%～2%，碳酸钠＋氟硅酸钠 2%～4%，硼酸＋偏磷酸钠 3%～5%。

3）装模　将一定量的混合料装入耐热钢板制成的模具中，模具除使发泡膨胀的泡沫玻璃形成所需要的形状外，还可在烧成的前半段起着控制碳的氧化作用。

4）烧成　首先将玻璃在碳的氧化分解温度以下（400℃左右）进行预热，然后尽快将玻璃加热到其烧结温度（700℃左右），使分散于玻璃细粉中的碳被软化的玻璃所包围，玻璃得到充分烧结后，再将其加热到发泡温度（约 850℃）保温一段时间，碳与玻璃中提供氧的组分和被吸附在玻璃颗粒表面上的水分发生反应而气化，随着加热时间的延长，气体的发生量不断增加，当气泡内的气体压力高于周围玻璃的黏度和表面张力后，气泡扩张同时聚集成群，使玻璃的体积膨胀起来形成泡沫玻璃。

5）退火、冷却　烧成结束后，应迅速将泡沫玻璃冷却到 600℃左右，以便将泡沫玻璃内部的气泡结构固定下来。由于经受快速冷却，在制品表面形成固化层，并逐渐向中心发展，产生巨大的应力。消除应力必须在泡沫玻璃相应的退火温度范围内进行。由于泡沫玻璃本身就是隔热材料，导热系数小，其退火冷却具有周期长、速度慢的特点，一般泡沫玻璃的退火时间在 24 h 左右。

6）切割加工　冷却后的泡沫玻璃毛坯，可用带锯、打磨机或其他工具加工成一定尺寸的板材或弧线形状。

4.7.2 泡沫玻璃的性能

与其他隔热保温材料相比，泡沫玻璃具有轻质、高强、热导率小、热膨胀系数低、使用温度范围宽、不吸水、耐侵蚀、阻燃、易加工等优点（见表 5.3-79）。

表 5.3-79 泡沫玻璃的性质

性能	数值
表观密度/$g\cdot cm^{-3}$	0.1～0.5
气孔率/%	80～95
吸水率（容积）/%	≤0.2
耐压强度/MPa	0.7
抗弯强度/MPa	0.5
弹性模量/GPa	12.7
热导率/$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	常温下 0.052
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	80
使用温度范围/℃	－270～430
燃烧性	无
耐侵蚀性	耐酸、耐碱
老化与腐蚀	无
隔声性	2.83
加工性	容易

1）表观密度　泡沫玻璃的表观密度较小，通常为 0.15 g/cm³ 左右。泡沫玻璃的某些性质是由其表观密度决定的，表观密度小的制品热导率低，但力学强度也随之降低。

2）透湿性、吸水性　隔热泡沫玻璃是由无机玻璃质的分立气泡结构构成，没有透湿性，吸水性也很低。因此不会发生因毛细管作用将水吸到内部的现象，这样在用作保冷材料时也就不会产生由于吸水结冰而引起的组织破坏或使隔热性能显著降低的情况。

3）耐压强度、抗弯强度　与其他轻质保温材料相比，泡沫玻璃的强度较高，通常耐压强度约 0.7 MPa，抗弯强度约 0.5 MPa。泡沫玻璃的力学强度与其表观密度成正比，即随着泡沫玻璃表观密度的升高，其力学强度随之上升，因此在制造和使用时可根据需要进行调整。

4）膨胀系数　泡沫玻璃的膨胀系数大约相当于有机质隔热材料的 1/5～1/10，因此在使用中不致因胀缩产生缝隙或变形破坏。

5）耐侵蚀性　泡沫玻璃是玻璃质材料，可耐除氢氟酸

以外的酸、碱、有机溶剂、水蒸气等侵蚀，不会变质，也不怕鼠啮。

4.7.3　泡沫玻璃的用途

泡沫玻璃广泛用于烟道、烟囱内衬、乙烯生产装置、液化燃气储罐、建筑墙体和屋面、地下工程、隧道、输油管道、吸声工程空调、冷库等从高温到超低温各种用途的保温、隔热、吸声材料，产品有绝热泡沫玻璃、吸声泡沫玻璃、建筑保温泡沫玻璃、低硼泡沫玻璃、高硼泡沫玻璃、彩色泡沫玻璃等，在石油、化工、建筑等领域占据越来越重要的地位。

4.8　微晶玻璃

将玻璃在控制条件下进行再加热，使很多的微晶均匀地析出成长，即可制得像陶瓷那样的多晶体，叫做微晶玻璃，这和通常在玻璃的制造过程或热加工过程所产生的失透物是不同的。

微晶玻璃的结构、性能及生产方法同玻璃和陶瓷都有不同，其性能集中了两者的特点，成为一类独特的材料。微晶玻璃具有许多宝贵的性能：如膨胀系数变化范围大、力学强度高、化学稳定性及热稳定性好、使用温度高及坚硬耐磨等。

玻璃在结晶化时，最初在其中形成晶核，晶体就以此晶核为中心而成长。因此，为了使在玻璃中有大量的微晶均匀地形成，首先必须使玻璃中有大量的晶核均匀地生成。图5.3-28表明晶核形成速度（单位时间内形成晶核的数目）和晶体的成长速度（单位时间内成长的晶体长度）与温度的关系。图中的（a）是晶核形成温度区域（T_1-T_5）和晶体成长温度区域（T_2-T_6）重叠，通过加热，晶核在玻璃中一旦形成，即在核的周围开始成长晶体。这时，晶体数和晶体的大小是不能控制的。相反，在同一图上（b）的情况，若按预定计划加热，则有无数的晶核均匀地形成，而且析出的晶体也小而均匀。

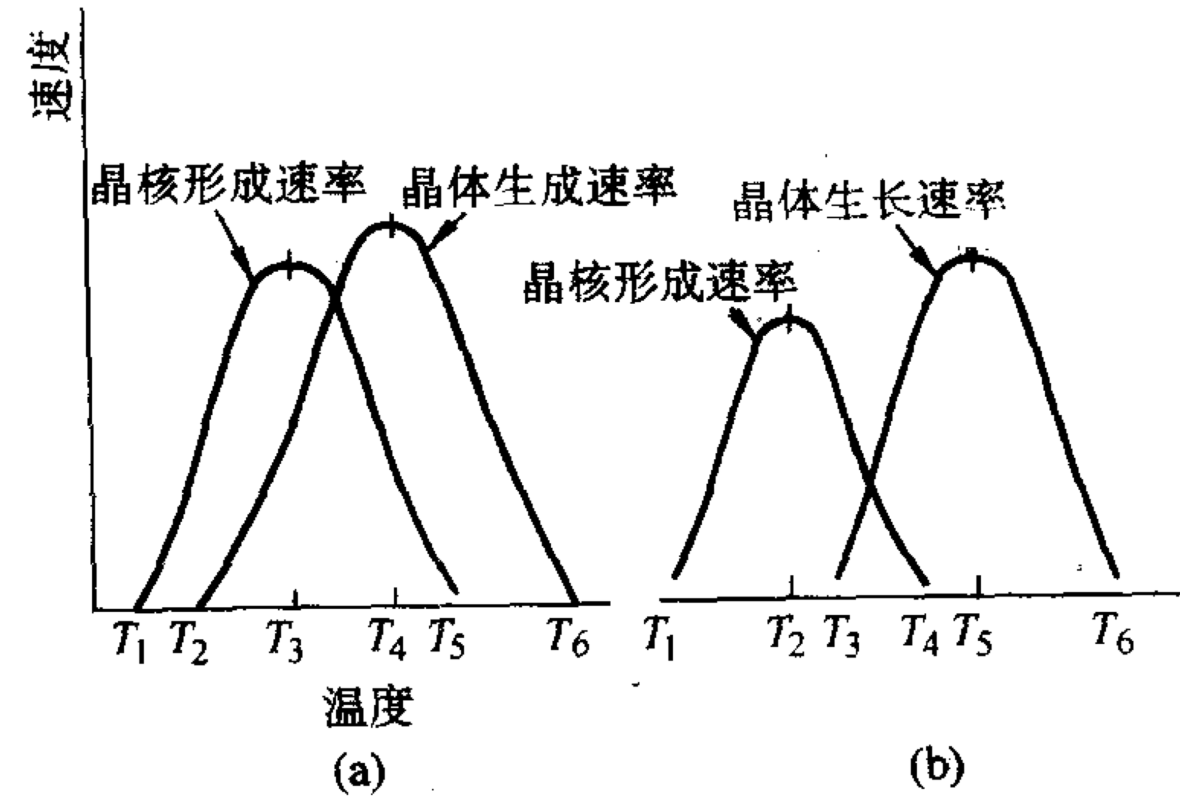


图5.3-28　晶核形成速度和晶体成长速度

原始玻璃的组成和析出晶体的组成一般不同，所以，随着晶体的析出，成长，玻璃相的组成也发生变化。因此，在加热时晶体析出的开始温度比玻璃软化温度低，而且在与结晶成长的同时玻璃相的黏度也变高的情况下，能使预先在玻璃态下成形的玻璃形状不变就进行晶化。

为了使玻璃中的晶核均匀地形成，有两种方法：

① 使晶核剂在玻璃中均匀地溶解；

② 把表面失透性玻璃做成粉末体。

前者是把晶核剂均匀地溶解于玻璃中，当冷却或再加热过程玻璃分相时，使晶体较易析出成长的方法，这是一种把玻璃预先用通常的方法成形，然后在不改变其形状的状态下进行晶化时采用的方法。后者是利用玻璃表面，特别是被破碎了的玻璃表面容易形成晶核的性质，把粉末化了的玻璃用软化点上的温度加热，以原玻璃粉末的表面为晶核而使结晶析出成长的方法，产物被大量用作热硬化性的黏结剂。

晶核剂熟知的有 TiO_2、ZrO_2、Fe_2O_3、V_2O_5、NiO_2、Cr_2O_3、氟化物、硫化物、白金和金等贵金属的多种物质。

微晶玻璃的主要组成如表5.3-80所示。但是，其中能供实用的主要是 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$、$Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$、$MgO-Al_2O_3-SiO_2$、$Na_2O-CaO-MgO-SiO_2$、$PbO-ZnO-B_2O_3$、$ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系等。基础玻璃系见表5.3-81。

表5.3-80　微晶玻璃晶核剂及其适应的基础玻璃

序号	晶核剂	基础玻璃例子	主晶相	特征
1	感光性贵金属 Au Ag Cu	$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$（$-Na_2O$，K_2O）	$Li_2O\cdot SiO_2$ $Li_2O\cdot 2SiO_2$	紫外线照射化学切削用
2	贵金属 Pt	Li_2O-SiO_2 $Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$	$Li_2O\cdot 2SiO_2$ β－锂辉石	
3	TiO_2	$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$	B－石英，β－锂辉石 $Li_2O\cdot 2SiO_2$ 堇青石 霞石	低膨胀 高绝缘低损失
4	ZrO_2	$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$	β－石英 β－石英	低膨胀 低膨胀
5	Cr_2O_3	$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$		
6	Fe_2O_3	$CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$	透辉石，钙黄长石	
7	V_2O_5NiO	$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$		
8	P_2O_5	Li_2O-SiO_2 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$		
9	As_2O_3	Li_2O-SiO_2	$Li_2O\cdot 2SiO_2$	
10	F	$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ $Na_2O-CaO-MgO-SiO_2$	β－锂辉石 氟锰闪石	高强度 易熔融

续表 5.3-80

序号	晶核剂	基础玻璃例子	主晶相	特征
11	S	铝硅酸盐		
12	Al_2O_3	$PbO-TiO_2-SiO_2$	$PbTiO_3$	强介电性
13	无	$Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ $Li_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$	β-锂辉石 硅锌矿	

表 5.3-81 基础玻璃系

硅酸盐玻璃	Li_2O-SiO_2，$Na_2O-MgO-SiO_2$，$Na_2O-BaO-SiO_2$，$K_2O-MgO-SiO_2$，$Li_2O-K_2O-ZnO-SiO_2$，$Li_2O-MgO-ZnO-SiO_2$，$PbO-BaO-SiO_2$，$PbO-Nb_2O_5-SiO_2$，$Li_2O-Ga_2O_3-SiO_2$，$CdO-In_2O_3-SiO_2$，$K_2O-TiO_2-SiO_2$
铝硅酸盐玻璃	$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$，$Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$，$Li_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$，$MgO-Al_2O_3-SiO_2$，$CaO-Al_2O_3-SiO_2$，$BaO-Al_2O_3-SiO_2$，$PbO-Al_2O_3-SiO_2$.$MnO-Al_2O_3-SiO_2$.$FeO-Al_2O_3-SiO_2$.$CoO-Al_2O_3-SiO_2$.$CdO-Al_2O_3-SiO_2$.$CaO-MgO--Al_2O_3-SiO_2$.$CaO-BaO-Al_2O_3-SiO_2$.$Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$.$Li_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$.$K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$.$Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$.$Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$.$Li_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$.$Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$.
硼酸盐玻璃	$PbO-ZnO-B_2O_3$，$BaO-Al_2O_3-SiO_2$，$Bi_2O_2-PbO-B_2O_3$，$CdO-In_2O_3-B_2O_3$
硼硅酸盐玻璃	$Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$，$ZnO_2-B_2O_3-SiO_2$，$PbO-Al_2O_3-SiO_2$，$PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$
磷硅酸盐玻璃	$MgO-P_2O_5-SiO_2$.$CaO-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2$

微晶玻璃的性质取决于析出的晶体种类，晶体的大小和数量，残存玻璃相的性质等，另外，这些因素又是由玻璃的组成和再加热的条件决定的，微晶玻璃的主要特征有如下几点：

① 力学强度高；

② 质地致密，内无气孔，不透气；

③ 可以制取热膨胀系数小（例如零膨胀）的物质；

④ 由于晶化，与原来的玻璃相比，软化温度升高，耐热性也增大；

⑤ 可获得透明晶化物质；

⑥ 可制成电绝缘性直到半导性的物质，另外，如使强导电性的晶体析出，即可制得高导电率的物质。

4.8.1 制造方法

图 5.3-29 为微晶玻璃的制造流程。图 5.3-29a 是将含有晶核形成剂的玻璃成形后，不变其形状使之晶体化的流程；图 5.3-29b 是把表面失透性的玻璃作为热硬化性密封剂使用的微晶玻璃的生产。

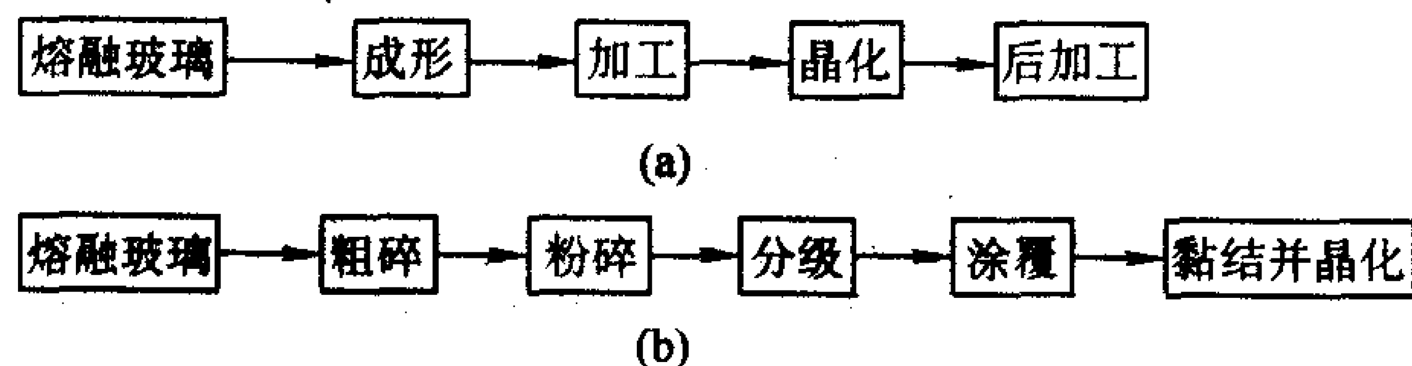


图 5.3-29 微晶玻璃生产流程图

（1）熔制和成形

上述流程图 5.3-29a 中的成形和通常玻璃的情形相同，有吹制、模压、滚筒、下引、浇铸等法，多数是在自动生产线上进行。为此，要得到与成形速度相适应的玻璃出料量，一般不要用大型池窑熔融。玻璃中有不均质部分时，晶化过程中或发生部分晶化速度不同，或析出异种晶体，所以，容易产生条纹和裂痕。例如，在析出低膨胀的 β-石英固溶体和 β-锂辉石固溶体的 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统玻璃中，由于要在约 1 600℃以上的高温池窑里熔制，如果池窑的耐火材料材质选择得不当，Al_2O_3 就熔化到玻璃中去，在晶化时，有时就会部分析出莫来石。此外，熔融过程中会从玻璃表面挥发出 Li_2O 等，使表面层的玻璃成分改变，降低晶化速度。因此，要很好地考虑熔窑中和玻璃液接触部位的耐火材料料材质，同时，为使整个玻璃液质地均匀，必须采取局部搅拌措施

微晶玻璃的基体玻璃，一般是液相温度高，接近成形温度范围。但是，也有在成形温度范围内的。在后一种情形，如要防止失透，必须考虑用比失透速度快的速度来成形，或者要用比通常的成形黏度较低的黏度（高温）来成形。

适用于流程图 5.3-29b 中的玻璃，一般是熔融温度低，熔融黏度小，而且对耐火材料有显著侵蚀，所以，通常是用铂合金容器进行熔融。熔化好的玻璃要投入水中，在水中粉碎或者用滚筒压成薄片，使之成为粗粒，经球磨机粉碎、再对它分级、调整粒度。在粉碎过程中，玻璃粉末里如混入杂质，在以后的晶化过程中，晶化速度将显著变大或变小，所以必须注意。得到的粉末适当地和黏结剂（例如含硝化纤维素 1% 的异醋酸酯溶液）混合成糊胶状，可涂覆在金属，玻璃或陶瓷等表面上。

（2）加工

成形后的玻璃立即退火以消除应力，并根据需要进行冷、热加工。在这阶段进行加工的主要理由是：

① 在玻璃态时，比晶化后容易加工；

② 玻璃态时的加工伤痕会在晶化的加热过程中钝角化，而不易成为强度下降的原因等。还有，在此加工过程中，利用玻璃态时的透明性，也便于对伤痕和异物等缺陷进行检查。

（3）晶化

热处理是微晶玻璃产生预定晶相和玻璃相的关键工序。微晶玻璃的结构，取决于热处理的温度制度。热处理时，玻璃中先后发生分相、晶核形成、晶体生长、二次结晶生长等过程。对于不同种类的微晶玻璃，上述各过程进行的方式也不同，所以每种微晶玻璃都有自己特殊的热处理制度。各种热处理温度制度可以归结为两种类型：一类是阶梯温度制度，另一类是等温温度制度（图 5.3-30）。

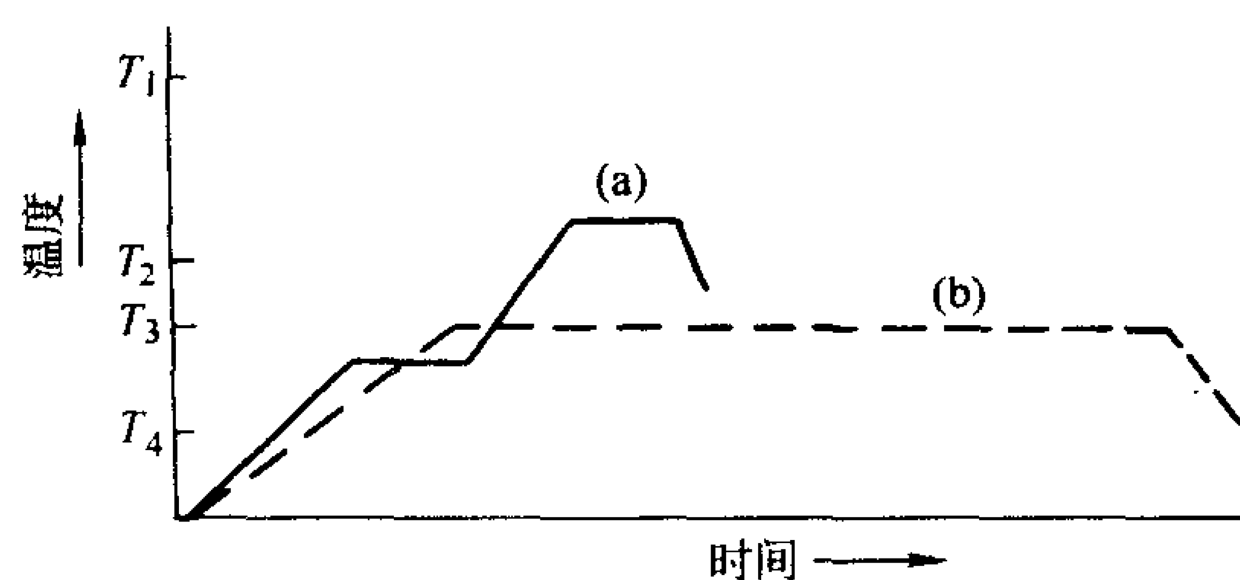


图 5.3-30 结晶化热处理过程
(a) 阶梯制度；(b) 等温制度

流程图 5.3-29a 的情形，要使成形后的玻璃在形状不变的情况下进行晶化，需注意以下三个方面：

① 使晶核充分地形成；

② 从晶核形成温度提高到晶体成长温度时，升温不要过快；

③ 保持窑内温度分布均匀。

1）阶梯式温度制度　一般采用分段的方式进行。第一阶段是在一定温度下保温，使玻璃中产生尽可能多的晶核，这是制得具有微细晶体结构材料的先决条件。第二阶段是在较高一些的温度下，令晶体生长，使基础玻璃转化为以微晶结构为主的微晶玻璃。多数微晶玻璃经二个阶段热处理就完成了全部结晶化过程。有时也要在更高的温度下第三次进行热处理，才能得到设计的晶相。

2）等温温度制度　某些系统的基础玻璃在结晶化时，会放出较多的转化热。如玻璃的厚度大，难以外部放热时，会出现内部异常的升温而发生裂纹，这种情况下是不可能得到理想的结晶化效果的。为了保证结晶化时温度稳定，就要使单位时间内放出的转化热同玻璃的导热性及比热相适应。解决的办法是调整玻璃的成分，使核化速度曲线与晶化速度曲线在一定程度上重合，在某一恒定温度下，晶核生成后就以较慢的速度晶化，使全部转化热放出的速度下降，把时间拉长。并要使温度上升速度尽可能小、窑温分布均匀。

作为加热炉，多使用隧道窑和往复式窑。也有用电炉加热的。特别是在加热炉用重油等作热源的情况下，由于燃烧气体中的 SO_2 会使玻璃表面变质，有时使晶化后制品的表面失去光泽，所以，热源的选择很重要。

流程图 5.3-29（b）的情况与流程图 5.3-29（a）的情况不同，首先把玻璃粉末烧结成为一体，再加热成流体，然后使晶体析出成长，因此，在晶体析出成长之前，必须使玻璃和金属、陶瓷或其他玻璃基片充分润湿。这时，如加热速度过大，将在润湿不充分的条件下析晶、固化，从而导致接触不良。

（4）后加工

晶化后的玻璃，有时需要涂上花纹图案而进行印贴烧结等。另外，为了增加强度，可把热膨胀系数比微晶玻璃小的玻璃在高温下施涂于其表面，或用离子交换法使构成晶体的碱离子和比其离子半径大的离子进行交换，在其表面上形成压应力。

4.8.2　低膨胀微晶玻璃

将含少量 Li_2O、多量 Al_2O_3 的 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃加热，析出热膨胀系数小的锂、铝硅酸盐晶体，可得到热膨胀系数小、耐热冲击性强的微晶玻璃。表 5.3-82 中所列的为低膨胀微晶玻璃的大致组成。TiO_2 和 ZrO_2 是晶核剂，P_2O_5 是帮助 ZrO_2 溶解的组分，熔融是在约 1 600℃的熔窑中进行的，得到的玻璃带黄色。成形是用自动模压法、吹制法和滚筒法等，成形温度是玻璃黏度在 10^2 ~ 10^3 Pa·s 时的 1 300 ~ 1 500℃。玻璃冷却后的制品分相成约 5 nm 的大小，如再加热，则在 750 ~ 800℃下，有大小约为 30 ~ 80Å 的 Al_2TiO_7 或 ZrO_2 晶体或者为 $ZrO_2 \cdot TiO_2$ 晶体作为晶核析出，在约 900℃下有 β－石英固溶体析出成长，如用更高的温度加热，则β－石英固溶体消失，而 β－锂辉石固溶体成长。

表 5.3-82　$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系低膨胀微晶玻璃的大致组成

	A	B	C	D	E
SiO_2	62	63	64	69	70
Al_2O_3	21	25	23	19	20
Li_2O	3	5	3	3	4
MgO，ZnO	7	1	4	3.6	1.7
TiO_2，ZrO_2	3.5	4.3	4	4.7	3
P_2O_5	—	1.8	—	—	—
Na_2O，K_2O	<1	<1	<1	<1	<1
BaO，CaO	2	—	—	—	—

β－石英固溶体，大小约为 0.1 μm，比可见光的波长小，其折射率与残存玻璃相的折射率相接近，所以是透明的，析出成长的 β－锂辉石固溶体为半透明乃至白色不透明的。表 5.3-83 中列出产品的性质。

1）β－石英固溶体型微晶玻璃　由于这种微晶玻璃的热膨胀系数几乎为零，力学强度也比普通的玻璃强，所以，耐热冲击性能非常好。例如，以 100 mm × 100 mm × 3 mm 的板材来说，派来克斯型的玻璃的耐热冲击性约为 180℃，但把上述微晶玻璃在 800℃中加热之后投到 0℃的水中急冷也不碎裂，不过，要是把它长时间地保持在 800℃以上的温度中时，β－石英固溶体就慢慢地变成了 β－锂辉石固溶体，成为乳白色，失去了透明性，因而安全、连续的使用温度约为 700℃。

用离子交换法能有效地提高这类微晶玻璃力学强度。例如：把微晶化的玻璃放在 650℃ KCl 的蒸气中 24 h 后，表面就形成厚度约 100 μm 的压应力层，抗弯强度可达 300 ~ 400 MPa。

在用途方面，利用其透明性和耐热冲击性，多作为煤气和石油炉的透过热线的部件，防火窗，热线透过式煤气烤鱼器等耐热器具。特别是与具有类似性质的石英玻璃比较，价格是其优点，此外，利用它的热膨胀系数几乎为零这一特点，可用作气体激光的反射镜支撑棒、测量仪表部件和反射式望远镜的衬底等，这种类型的微晶玻璃，由于晶体的粒径非常小，在研磨中不会发生凹痕，又由于热膨胀系数几乎是零，所以，在加工中也不会随着摩擦发热面发生裂缝，适合于制造大型反射望远镜的衬底，这在美国已制造得相当多。

2）β－锂辉石微晶玻璃　这类微晶玻璃的热膨胀系数比 β－石英固溶体型的大，但比一般的硬质玻璃小。

强度在 100 ~ 180 MPa 之间，约为普通玻璃的 2 倍。外观从半透明到白色不透明，表面有光泽。特别是白色的制品，有清洁感，弄污后易清洗，因此，可作为超耐热高级炊具（锅壶类）。此外，还多用于电灶用的烙锅（内表涂有透明导电膜）、电灶屉板、炊具的电炉等。

此外，需要特别高的强度时，可进行离子交换处理，例如将这类微晶玻璃制品在 $NaNO_3$ 75%、Na_2SO_4 15%混合物的熔融液（450℃）中，浸渍约 15 min 以上时，晶体中的 Li^+ 和熔液中的 Na^+ 进行交换，在表面形成压应力层，强度能提高两倍左右。用低膨胀釉使微晶玻璃强化见表 5.3-84。

表 5.3-83 低膨胀微晶玻璃的性质

性质	β－石英固溶体类型	β－锂辉石固溶体类型	硬质玻璃 Pyrey	平板玻璃
外观	透明	半透明～不透明	透明	透明
相对密度（20℃）	2.5	2.5	2.2	2.5
热膨胀系数/$10^{-7}K^{-1}$				
30～380℃	－3～0	7～13	33	92
30～800℃	0～4	11～15	36（30～470℃）	99（30～460℃）
比热容/$J\cdot g^{-1}$		0.75	1.13	1.13
最高使用温度/℃	约 800	1 000～1 200	490	
热冲击强度/℃				
平板 100 mm×100 mm×3 mm	800～850	400～560	180	65
抗弯强度/MPa	100～125.5	180	93	73
硬度（威氏）	730～790	740～890	570	540
弹性模量/GPa	80	80	67	70
化学稳定性/MPa				
15%HCl，90℃，24 h	0.04～0.05	0.02～0.03	0.04	0.04
15%Na_2CO_3，90℃，24 h	0.2	0.1～0.2	0.7	0.5
电阻率/Ω·cm				
50℃	4×10^{11}	$3～4\times10^{12}$	3×10^{13}	2×10^{11}
200℃	2×10^{7}	$9～10\times10^{7}$	2×10^{9}	2×10^{7}
介电常数（25℃）				
10^2 Hz	12～14	9～10	4.8	7.4
10^6 Hz	8～9	7～8	4.6	6.9
介质损耗/10^{-4}				
25℃，10^2 Hz	560～580	350	128	220
25℃，10^6 Hz	120～140	26～31	49	100

4.8.3 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系高膨胀微晶玻璃

含有多量 Na_2O 的 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系玻璃容易熔融，成形性良好，原料价格便宜。将含有 TiO_2 的玻璃成形体的作为促进晶化的晶核剂在 800～900℃下加热，随后，在 1 000～1 100℃下加热时，霞石（$Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$）析出成长。如含有 BaO，也析出钡长石（$BaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$）。

表 5.3-84 用低膨胀釉使微晶玻璃强化

基体微晶玻璃	(1)	(2)		(3)	
玻璃的化学组成					
SiO_2	44.5	43.5		40.8	
Al_2O_3	31.5	29.6		29.6	
BaO	—	5.6		9.2	
Na_2O	16.7	13.9		13.0	
TiO_2	7.4	7.4		7.4	
晶化处理温度（加热时间 4 h）/℃	815	820		820	
	1 140	1 140		1 150	
主要晶相	霞石	霞石		霞石	
		钡长石		钡长石	
热膨胀系数（0～300℃）/$10^{-7}K^{-1}$	114.1	96.8		91.2	
强化前的弯曲强度/MPa	87	95		88	
强化处理					
釉的种类	F	FC		FC	
烧结温度（加热时间 1 h）/℃	1 030	1 030	1 050	1 031	1 050
强化后的抗弯强度/MPa	360	260	140	320	130

本系统微晶玻璃的热膨胀系数在 90×10^{-7}℃$^{-1}$，化学稳定性和强度也不太好，所以，如不作加工处理，实用价值小。为了消除这些缺点，美国康宁公司把比其微晶化产物热膨胀系数约低 20×10^{-7} ~ 37×10^{-7}/℃的玻璃施釉，使表面形成压应力而强化用这样方法生产碟盘等。

4.8.4　$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系高绝缘微晶玻璃

将含有 TiO_2、SnO_2、ZrO_2 等晶核剂的无碱的 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系玻璃在 1 600℃以上的高温中熔融，成形后进行热处理，即可制得以堇青石（$2MgO\cdot2Al_2O_3\cdot5SiO_2$）为主晶相的微晶玻璃，列于表 5.3-85。

表 5.3-85　堇青石系结晶化玻璃实例

玻璃组成				结晶化的条件		热膨胀系数	相对
SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	MgO	温度/℃	时间/h	$/10^{-7}K^{-1}$	密度
42.8	30.2	13.0	14.0	1 200	16	16.5	2.65
45.8	25.3	11.1	17.8	1 300	16	22.5	2.68
52.5	26.5	11.4	11.9	1 300	16	28.3	
56.0	20.0	9.0	15.0	1 250	1	56.0	2.59
58.1	19.1	9.1	13.3	1 300	16	63.3	2.56

这类微晶玻璃具有耐热性高，电绝缘性良好，甚至高频带的绝缘性也优越的特征，康宁公司商品牌号为 Pyroceram 9600 即属于此系，主要用途为雷达天线装置。

4.8.5　矿渣微晶玻璃

矿渣微晶玻璃自 1959 年试验成功后，二十年来在各国得到飞速发展。其化学组成属于 $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统，多数矿渣微晶玻璃化学组成为 Na_2O 0.5% ~ 12%；CaO 22% ~ 35%；MgO 2% ~ 12%；Al_2O_3 5% ~ 15%；SiO_2 40% ~ 70%；成核剂 0.5% ~ 10%。晶相矿物组成一般有硅灰石、钙长石、钙黄长石、镁黄长石、透辉石、斜顽辉石等。玻璃相一般为 25% ~ 30%。

矿渣微晶玻璃所用原料，主要有矿渣、硅砂、黏土。常用的晶核剂有氟化物（氟硅酸钠、氟化钙、氟化钠）、硫化物（ZnS、MgS）、磷酸盐，铬、钛、锰、钒、锌及铁等过度元素的氧化物。采用铁矿石、铬矿石、氧化铬，氟化钙和二氧化钛为晶核剂时，应在还原气氛、高温持续时间短的条件下熔制。氧化锌与氧化钛，氧化锌与二氧化锰的混合晶核剂，可是微晶玻璃呈白色。

溶质矿渣微晶玻璃的池窑有两种。一种是采用一般的玻璃池窑，另一种是采用炼钢的转炉和池窑的组合形式。

矿渣微晶玻璃的成形有其特殊性。这种玻璃的透热性差，成形时工作面比通常透明玻璃冷却快得多。另外，其黏度随温度变化剧烈。故矿渣微晶玻璃必须快速成形。成形温度在 900℃以上。其核化温度为 650 ~ 750℃，晶化温度为 800 ~ 950℃。

矿渣微晶玻璃抗压强度高于天然石材，可同铸铁、铝、钢相比。抗弯强度同铸铁相近，耐磨性比铸石、花岗岩、陶瓷都高。可广泛用作结构材料、耐磨材料，还可用作饰面材料。

4.8.6　封接用结晶性粉末玻璃

在电子部件组装中，要用结晶的低熔点玻璃的粉末作为热硬化性的封接剂。用非结晶性粉末玻璃封接时，封接后，把其封闭体再加热到接近封接温度时，封接剂软化，封接部件或相互滑移，或失去了气密性。相反，用结晶性粉末玻璃封接时，在封接过程中，玻璃晶化，其软化温度升高，所以在再加热封接部位时，就不会发生失去气密性之类的情况。

低熔点封接用微晶玻璃粉主要为 $PbO-B_2O_3-ZnO$ 系统玻璃，其组成为：PbO 75% ~ 82%，B_2O_3 6.5% ~ 12%，ZnO 7% ~ 14%，SiO_2 1.5% ~ 3%，Al_2O_3 0 ~ 3%。PbO，B_2O_3，ZnO，SiO_2，Al_2O_3 的合计应大于 95%。还可掺入 BaO、TiO_2 及 Na_2O 等。玻璃封接及微晶化温度为 440℃ 。

另一类是高温封接用玻璃粉，属于 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系统玻璃。其组成为：ZnO 60% ~ 70%，B_2O_3 19% ~ 25%，SiO_2 10% ~ 16%。另外还有 Al_2O_3，MgO，BaO，PbO 等。用于钨钼低膨胀材料的封接，其封接温度为 700℃ 。

4.9　艺术玻璃

用于制作工艺品、装饰品和器皿等一类的玻璃叫做艺术玻璃。由于玻璃本身具有透明性、流动性和光泽性等特点，给人以美感，因此玻璃在起源时就被当成一种艺术品，如：史前的人类利用火山爆发时生成的黑耀石等天然玻璃制成装饰品；公元前 1500 年时的埃及就有用玻璃制的装饰珠等。此后在漫长的年代中，玻璃制造技术经过美索布达米亚、埃及、罗马、威尼斯、中国等不同国家和地区的努力，有了长足的进步。特别是基督教时代稍前的罗马首先发明了铁管吹制玻璃的成形技术，把玻璃的艺术特性充分地表现出来，同时产量也大大提高，可以说玻璃制造技术的历史就是艺术玻璃发展的历史。1676 年美国人乔治·拉文斯克洛夫特在玻璃成分中加进较多的氧化铅，制成了火石玻璃和透明美丽、具有光泽的铅晶质玻璃，完成了艺术玻璃制造技术的又一个飞跃。

艺术玻璃具有产量少、品种多的特点，即使在科学技术十分发达的今天，艺术玻璃的制造仍以手工操作为主。艺术玻璃的生产工艺如图 5.3-31 所示。

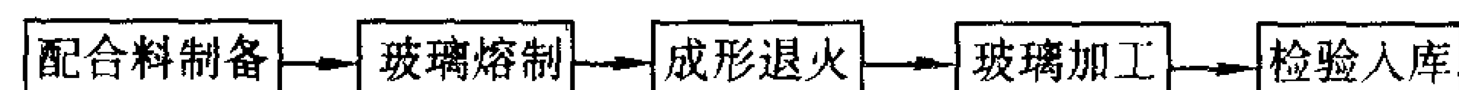


图 5.3-31　艺术玻璃的生产步骤

4.9.1　艺术玻璃的组成与原料

艺术玻璃具有透明度高、光泽美丽、色调优美、退色风化少、硬度适于加工等特点，艺术玻璃的基本组成与其他玻璃区别不大，但由于在成分中引入 K_2O 可赋予玻璃更鲜艳的颜色，因此钾钙硅玻璃（$K_2O-CaO-SiO_2$）通常用于制作着色玻璃。钾铅硅玻璃（$K_2O-PbO-SiO_2$）通常用于制作铅晶质玻璃。

制作艺术玻璃的原料应采用高纯度原料，特别是引入 SiO_2 的原料应尽量减少铁的掺入，以免对制品的色调产生不良影响。

4.9.2　艺术玻璃的熔制

艺术玻璃在生产上具有产量小、品种多的特点，因此常采用坩埚窑进行熔化，有时要同时熔融不同种类的玻璃。坩埚的形状又开口和闭口两种，每一坩埚的熔化量约 200 ~ 500 kg。坩埚多采用耐火黏土、耐火泥等原料制成。坩埚窑通常可采用煤、重油或城市煤气为原料，其熔化温度最高约 1 400℃左右。熔制时配合料被分批投入到坩埚中加热熔融，然后澄清和均化。经过均化的玻璃液须进行降温，以便成形。

4.9.3　艺术玻璃的成形

艺术玻璃的种类较多，形状各异，因此玻璃成形大多以手工操作为主，有空吹成形法、模吹成形法、模压成形法和吹制成形法。

1）空吹成形法　不使用模具完成产品吹制成形的方法。作业者使用长度约 1.2 m 的吹杆（铁管）蘸取坩埚里熔融的玻璃，然后从吹杆的另一端向处于软化状态的玻璃内吹气，将它吹大或利用玻璃本身的流动性来整形，或使用其他工具

将仍处于软化状态的玻璃做成各种形状。用空吹法成形的艺术玻璃有各种装饰品、花瓶、器皿、套色制品等。

2）模吹成形法　该法是将蘸取在吹杆上的玻璃放入模具中把它吹大而成形。作业者将蘸有玻璃的吹杆放入在水润湿过的木制模具中或涂有石墨膜的铁制模具里，从吹杆的另一端吹气，同时旋转吹干。由于模具与玻璃表面之间产生蒸汽膜，因此产品表面光滑，有良好的光泽，适用于高级餐具如酒杯等的制造，此法又称为旋转鼓吹法。若吹杆不旋转直接将玻璃在模具中吹胀成形称为胀吹法，可用于制作表面具有花纹的产品或多角型产品。

3）模压成形法　该法将铸铁压模安装在压机上，将一定量的熔融玻璃坯料置于模具中加压成形的方法。与吹制成形法相比，模压成形的产品表面光泽和透明度较差，且制品厚度较大，但它可生产表面具有花纹和形状特殊的产品，生产效率也较高，因此在艺术玻璃的制造中经常采用。

4）浇铸成形法　将熔融的玻璃注入金属模或沙模中进行成形的方法，用于制造摆设和装饰品等其他特殊产品。

4.9.4 艺术玻璃的加工

艺术玻璃最常用的加工有刻花、雕刻和喷砂等方法，此外还有冰花、丝网印刷、激光雕刻等。

1）刻花　使用各种磨盘对玻璃表面进行加工，主要以几何图案等各种花纹为主，以提高制品的美观效果。作业者先用磁漆在玻璃表面绘出刻花的基准线条，然后放置在研磨机上进行粗磨；再在研磨机上对玻璃表面进行细磨；最后抛光粉进行研磨抛光直到出现透明表面为止。

2）雕刻　使用旋转的铜圆盘和研削材料将玻璃器皿表面雕刻成浮雕状和花绘状图案的技术。雕刻加工与刻花加工不同，它可使玻璃表面获得具有极为纤细而优美的图案。

3）喷砂　使用高压空气把研磨料通过特殊喷嘴喷到玻璃表面，在表面上形成磨砂玻璃状图案，或者雕出较深的磨砂表面图案。这种方法主要用于再平板玻璃表面的装饰加工。

冰花和丝网印刷装饰技术是通过涂布或丝网印刷的方法在玻璃表面形成各种颜色和图案，主要用于制作玻璃屏风。激光雕刻是使激光束在块状玻璃中聚焦，形成各种图案，多用于制作小形玻璃工艺品。

今天，随着科学技术的进步，玻璃已经分化成许多种类，实现了大规模自动化生产，但是艺术玻璃由于它悠久的历史、传统的技术和独具特色的艺术魅力，仍然是玻璃工业中一个不可缺少的分支，在人们的生活中占据重要地位。

4.10 玻璃纤维及制品

20 世纪 30 年代，E 玻璃纤维在美国欧文斯·科宁玻璃公司问世。从此，人类实现了将矿石原料经高温熔融后拉制玻璃纤维的工业化生产。1946 年，在上海采用陶土坩埚生产出了成束的玻璃纤维，标志着中国玻璃纤维工业的诞生。

历经 60 余年，玻璃纤维已成为现代非金属材料家族中具有独特功能的一种工程材料，玻璃纤维生产也已发展成为一个成熟的工业体系。玻璃纤维属于微米级玻璃态纤维，在后加工过程中又借鉴了传统的纺织及表面处理技术，制造出的制品在机械、电气、光学、耐腐蚀、绝热及吸声等方面具有其它纤维材料所不具备的优异特性。因此，其应用领域很快遍及电子、电器、通信、化工、交通、建筑、航空、航天、环保及国防军工等国民经济的各个部门。

4.10.1 玻璃纤维品种

玻璃成分决定了所拉制玻璃纤维的物理化学性质及工艺特性，下面介绍一些主要品种的玻璃纤维成分及其特性。

1）无碱玻璃（E 玻璃）纤维　无碱成分是指碱金属氧化物含量小于 1% 的铝硼硅酸盐玻璃成分。国际上通常称为 E 玻璃（electrical glass）。最初是为电气应用研制的，但今天 E 玻璃的应用范围已远远超出了电气用途，成为一种通用配方。E 玻璃具有良好的拉丝工艺特性及许多优异的物理化学性能，所以获得了广泛的应用，目前国际上玻璃纤维有 90% 以上用的是 E 玻璃成分。我国初期用 $R_2O<2\%$ 的无碱成分，后根据电气绝缘材料部门的要求改为 $R_2O<0.5\%$ 的无碱玻璃。20 世纪 70 年代后期，为降低原料成本，将玻璃中 B_2O_3 含量从 10% 降到 8.5%，一直生产到今天。80 年代后期，含 B_2O_3 6.8% 的低硼 E 玻璃成分研制成功并投入工业生产。

E 玻璃纤维成分基础是 SiO_2、Al_2O_3、CaO 三元系统，图 5.3-32 是其基础成分，实用的基本组成为：SiO_2 62%、Al_2O_3 14.7%、CaO22.3%。在此基础上，添加 B_2O_3 替代部分 SiO_2，添加 MgO 替代部分 CaO，形成现在通用的 E 玻璃成分。各国生产的 E 玻璃组分大体相仿，仅在很小的范围内稍有变化，变动范围大致如下：SiO_2 55% ~ 57%、Al_2O_3 10% ~ 17%、CaO12% ~ 25%、MgO 0 ~ 8%，表 5.3-86 列出几种典型的 E 玻璃纤维成分。

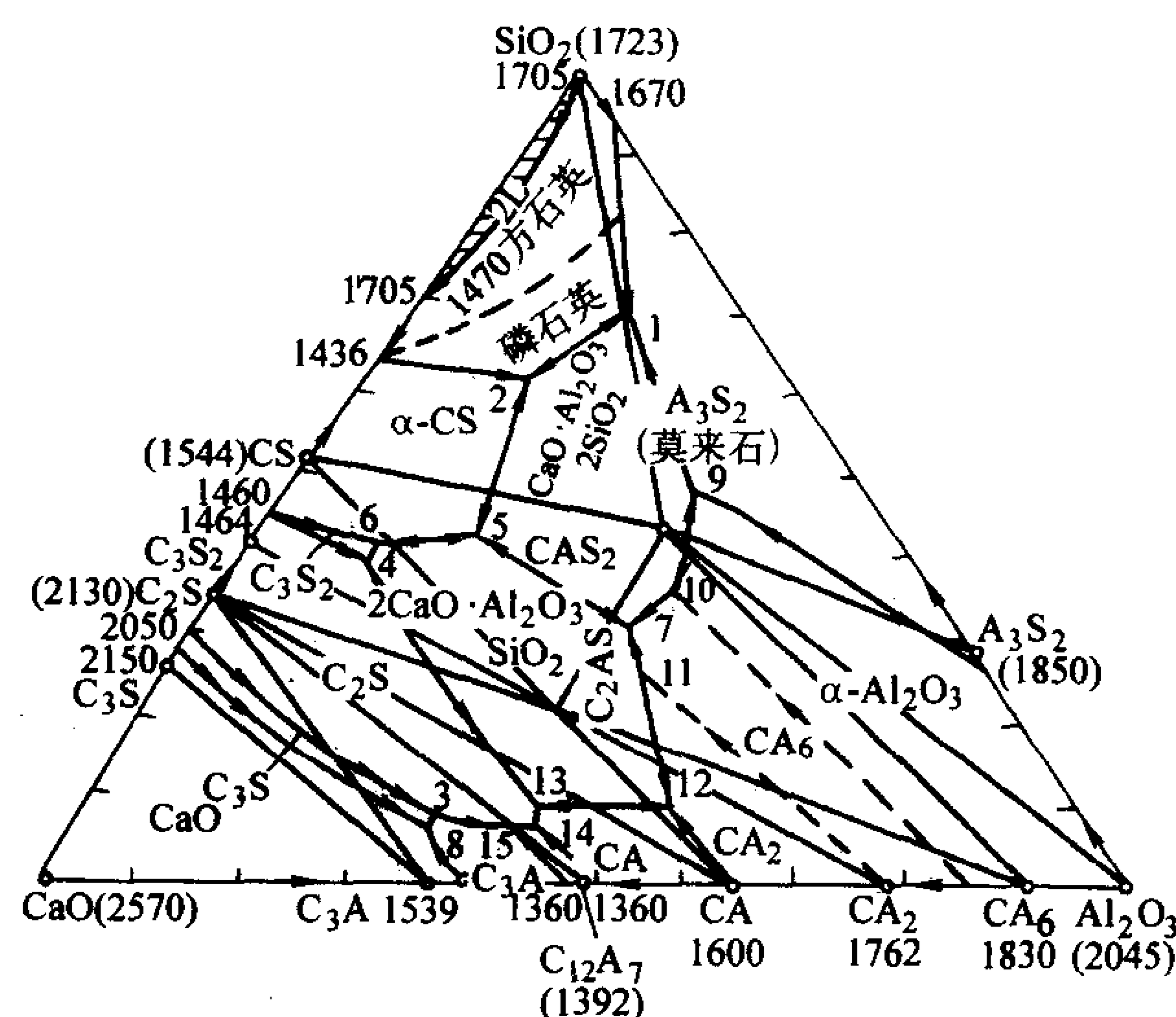


图 5.3-32　$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图

表 5.3-86　典型的 E 玻璃纤维成分

序号	SiO_2	AL_2O_3	B_2O_3	MgO	CaO	BaO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	CaF_2
1	54.1 ±0.5	14.6 ±0.4	8.8 ±0.5	4.6 ±0.3	16.6 ±0.3	—	≤0.8		<0.5	—
2	53.4	14.4	8.4	3.1	18.9	—	0.2	0.9	0.4	0.5
3	54.3	15.1	7.4	0.1	22.1	—	0.3	0.1	0.2	0.6
4	52.0	14.6	8.8	2.0	21.5	0.6	0.1	0.2	0.3	—

2）中碱玻璃（C 玻璃）纤维　中碱玻璃（chemical glass）的主要成分是 Na_2O、CaO 和 SiO_2，是在 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 三元系统基础上发展起来的，它在图 5.3-33 的 PQ 相界线附近，实际应用的玻璃成分区域是：SiO_2 68% ~ 82%、Na_2O 8% ~ 12%%、CaO6% ~ 16%。

C 玻璃具有良好的拉丝工艺性能，拉制的 C 玻璃纤维具有较高的强度，单丝强度 2 646 MPa，是 E 玻璃纤维的 75% 左右。在相对湿度 100% 下存放 128 d，单丝强度只下降 21%，略高于 E 玻璃纤维（E 玻璃纤维为 16%），具有良好的抗老化性能。同时，C 玻璃纤维还具有良好的耐水性，属于二级水解级以上。另外，它的化学稳定性非常好，是一种耐化学侵蚀的玻璃纤维，可用于制造与酸性材料接触的复合材料或容器。

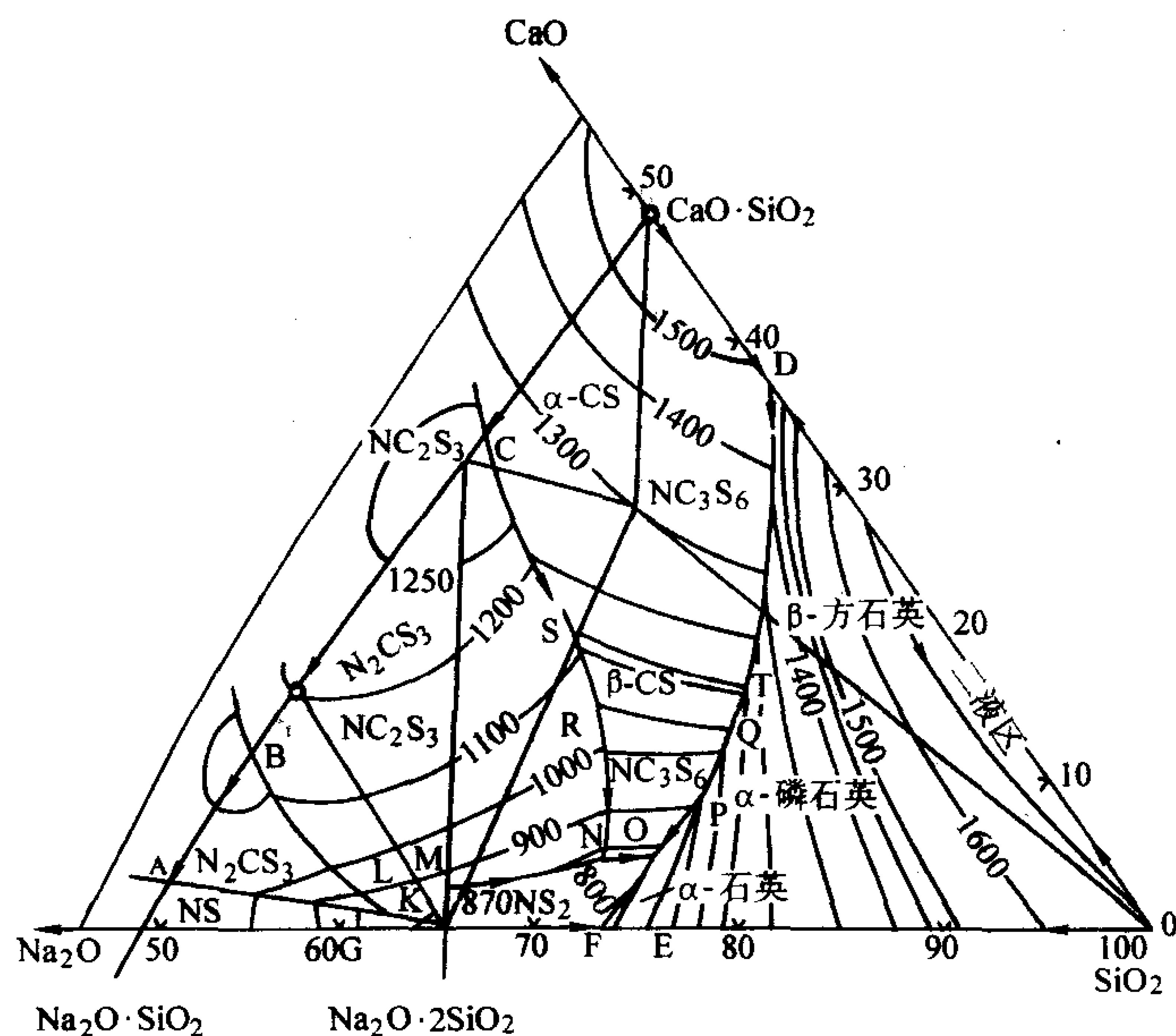


图 5.3-33 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系统相图

由于中碱玻璃（C玻璃）纤维具有这样一些特殊的物理化学性能，同时成本又较低（熔制和拉丝温度都比无碱成分低很多，原料也较无碱成分便宜），所以获得了广泛的应用。

3）高碱玻璃（A玻璃）纤维　用平板玻璃拉制的纤维称为高碱玻璃（AlKali glass）纤维，其 Na_2O+K_2O 含量一般在14%～17%。这种玻璃组成也落在 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 三元系统的PQ相界线附近。用 K_2O 替代部分 Na_2O 是为了改善玻璃的化学稳定性。引入少量的 Al_2O_3 替代 SiO_2 和以 MgO 替代 CaO 是为了改善玻璃的析晶性能。АндрЮхИна 的研究表明，MgO≥4%时，析晶上限温度急剧提高；MgO在3%～4%时析晶性能最好。此外，Al_2O_3 增加时，CaO/MgO 的最佳比应朝 MgO 减少的方向变化。

A玻璃纤维力学强度差，耐水性差，但其耐酸侵蚀性能良好。由于它耐酸，可制作蓄电池隔板、电镀槽、硫酸厂酸雾或酸性气体的过滤材料。其成形温度仅1 100℃左右，远低于E玻璃和C玻璃，原料来源方便，还可采用平板碎玻璃生产，成本低廉，可生产一些使用要求不高的低档产品。

4）高强度玻璃纤维　军事工业的发展需要强度比E玻璃纤维更高的玻璃纤维材料，制造导弹发动机，代替合金钢，减轻发射重量，提高射程和射速，这些新的特殊要求导致了对高强度玻璃纤维的研制和开发。20世纪60年代美国研制成功高强度玻璃纤维，称为S－994纤维，并在“赛跑者”导弹上成功应用，大幅提高了导弹的作战性能。S－994的强度达到4 200～4 800 MPa，弹性模量83 GPa。自美国之后，法国“R”、日本“T”高强度玻璃纤维相继研制成功。

S玻璃纤维主要成分为 Al_2O_3、MgO、SiO_2，其组成落在 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元系统双生点2的位置（图5.3-34）。析晶上限温度1 470℃，拉丝温度1 571℃，生产条件要求较高，难于大规模生产。

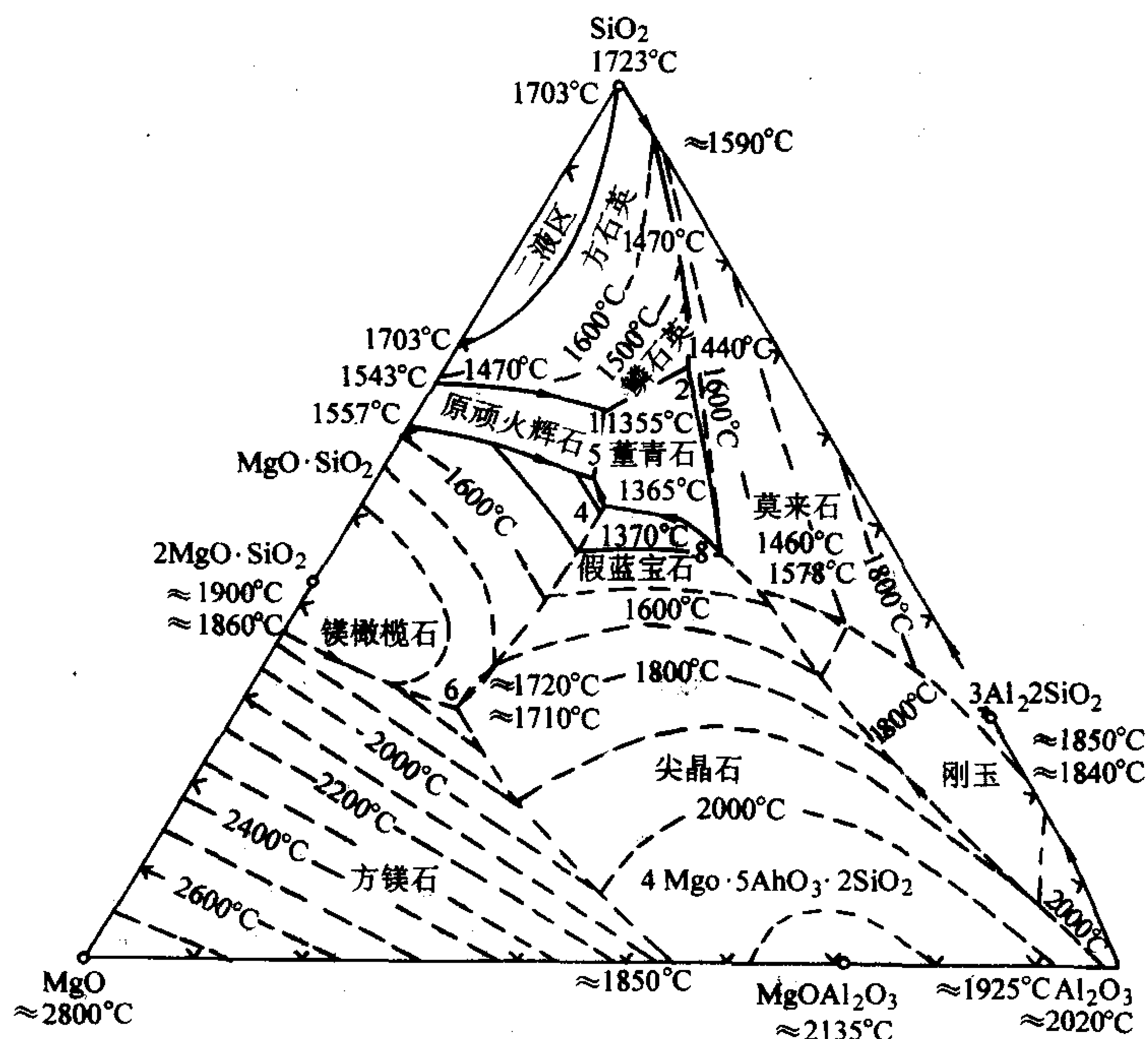


图 5.3-34 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图

S 玻璃纤维不仅具有高强度，同时在电绝缘性、耐热性等方面都有独特的优点，因此可应用于电子技术和特种工程。但由于生产成本过高，目前仅能用于军品或有特殊要求的民用产品上。

5）高弹性模量玻璃纤维　随着航天技术和国防科学的发展，对玻璃纤维的弹性模量要求更高了。因此，各国相继研制开发了高模量玻璃纤维（简称 M 玻璃纤维）。

大多数国家都以 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统为基础并掺入 ZrO_2、TiO_2、ZnO 等氧化物来制造这种玻璃，也有的在铝硅酸盐玻璃中加入重金属氧化物和稀土元素氧化物来制造的。

最近一些年来，许多研究表明可以使用玻璃纤维微晶化的方法得到 M 玻璃纤维。我国的 M 玻璃纤维是以 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 和 $MgO-Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系统为基础研制的。表 5.3-87 列出了中国、美国、原苏联典型 M 玻璃纤维的力学性能，但由于测试方法不统一，所以仅供参考。

表 5.3-87　M 玻璃纤维的力学性能

牌号	密度/$g\cdot cm^{-3}$	弹性模量/GPa	抗拉强度/MPa
M1（中国）	2.80	93 ~ 95	3 100 ~ 3 400
M2（中国）	2.77	94 ~ 95	3 200 ~ 3 800
无碱（中国）	2.54	71.5	3 100
YM31A（美国）	2.89	110 ~ 120	3 700
BM－1（原苏联）		93.0	3 800
BM－100(原苏联)		105.0	3 500
M－11（原苏联）		112.0	4 300
M－12（原苏联）		120.0	4 500

M 玻璃纤维的弹性模量比 E 玻璃纤维高约 30%，强度也有明显提高，适合用于制造高性能复合材料。

6）高硅氧玻璃纤维　高硅氧玻璃纤维是由美国 Tompson 公司在欧文斯·科宁玻璃公司的研究基础上率先进行工业化生产的。研究表明，在玻璃制备工艺过程中，2 个或多个互不相溶的液相彼此分离，产生分相。分相是高硅氧玻璃及纤维制造的基础。

在 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系统中存在 3 个分相区，玻璃冷却或再加热时，会分离成两相。一相几乎完全是 SiO_2，另一相则富含 Na_2O 和 B_2O_3，它们极易被酸溶出。比较典型的制造高硅氧玻璃纤维的工艺是将含 60% ~ 70% SiO_2、20% ~ 25% B_2O_3、5% ~ 10% Na_2O 的玻璃在 1 450℃下熔制，然后在1 150℃下拉制成纤维，再用 5%浓度的硫酸、盐酸或硝酸于一定温度下浸泡，除去 SiO_2 以外的成分，最后在 700 ~ 900℃烧结，使微孔闭合，形成 SiO_2 含量达 96%以上的高硅氧玻璃纤维。

高硅氧玻璃纤维是一种耐高温无机纤维，软化点接近 1 700℃，可以长时间在 900℃环境下使用，瞬间可以耐数千度气流冲刷。因而，可用于航天器防热烧蚀材料、耐高温绝热防火材料、耐高温绝缘材料、高温气体收尘、高温液体过滤等用途。高硅氧玻璃纤维还具有优良的化学稳定性、良好的介电性能，可作为耐高温－绝缘－结构一体化多功能材料。

7）耐碱玻璃纤维　耐碱玻璃纤维也称为 AR 纤维。用 AR 玻璃纤维增强水泥是近 50 年来人们致力研究的课题。普通玻璃纤维一般都不耐碱，要用于增强水泥则必须在玻璃中添加耐碱的成分。Shigenarl Ohsawa 测定了玻璃中常见氧化物在 NaOH 溶液中的溶解焓，结果表明 α-Al_2O_3 的溶解焓最小，它在碱溶液中最不稳定，而 ZrO_2、TiO_2 则具有非常优异的耐碱性。另外，Zr^{2+} 的离子半径大，能够有效置换 Si^{2+}，随着 ZrO_2 的增加，在碱的侵蚀过程中能够明显形成富锆现象，形成致密的保护膜，减缓 OH^- 对玻璃的侵蚀速率，显著提高耐碱性。因此，为制备 AR 玻璃 Al_2O_3 含量应该尽量减少或者不用，ZrO_2、TiO_2 应该增加。

有许多玻璃系统可以制成 AR 玻璃，但实际应用的主要是 $Na_2O-ZrO_2-SiO_2$ 和 $Na_2O-CaO-ZrO_2-SiO_2$ 系统。这些系统中，随着 ZrO_2 含量增加，耐碱性提高。但随着 ZrO_2 含量的增加，熔制温度显著提高，制备成本增加，所以实用的 AR 玻璃必须兼顾耐碱性和熔制成型性能。

目前我国 AR 玻璃成分主要有 ER－13 和 83－10 两个系列，国内外各种典型 AR 玻璃成分见表 5.3-88。

表 5.3-88　国内外典型 AR 玻璃成分

种类	SiO_2	ZrO_2	TiO_2	CaO	AL_2O_3	K_2O	Na_2O	Li_2O	B_2O_3	Fe_2O_3	CaF_2
日本 ARG	61.0	20.8	—	—	—	2.0	15.0	1.0	—	—	—
英国 cemfi－1	62.0	16.7	0.1	5.6	0.8	—	14.8	—	—	—	—
美国 G－20	71.0	16.0	—	—	1.0	—	11.0	1.0	—	—	—
美国 OCF	60 ~ 62	10 ~ 11	5.5 ~ 5.8	4 ~ 6	—	2 ~ 3	14 ~ 15	—	—	—	—
美国 PPG	62 ~ 75	7 ~ 11	0 ~ 4	1 ~ 10	0 ~ 4	—	13 ~ 23	—0.6	—	0 ~ 2	
ER－13	60.0	14.5	5.5	4.5	< 0.1	2.5	12.5	—	—	< 0.5	—
83－10	58 ~ 63	14 ~ 16	5 ~ 7	4 ~ 5	—	2 ~ 3	12 ~ 14	—	—	—	—

8）镀金属玻璃纤维　镀金属纤维是以玻璃纤维为基材，在其表面镀覆金属，使玻璃纤维由绝缘材料变为导电材料，由热的不良导体变为热的良导体，同时保持玻璃纤维原有的优异的力学性能，从而扩大了传统玻璃纤维的应用领域。这种新型复合纤维材料在电磁屏蔽材料、抗静电材料、导热材料、蓄电池及低温电阻发热材料等方面有着广泛的应用前景。

近年来美国、日本等在镀金属玻璃纤维方面都开展了大量的研究工作，并取得了大量研究成果。日本研制的一种高导电玻璃纤维（EMITEC）已获广泛应用，生产的导电塑料屏蔽电磁波效果良好。国内中国建筑材料科学研究院采用热浸镀、化学镀及相关表面处理技术，先后研制成功多种镀金属（铝、镍、铜）功能玻璃纤维，并在雷达干扰、电磁屏蔽、涂料及导热材料方面获得了较好的应用。

通过热浸镀制备了玻璃纤维/Al，其工艺过程为：玻璃球熔化→拉丝→通过熔融铝液→表面处理→烘干→成品。产品基本性能见表 5.3-89。

表 5.3-89　镀铝玻璃纤维基本性能

玻璃成分	直径/μm	铝层厚度/μm	电阻率/$\Omega\cdot cm$	铝含量（质量分数）/%	复合纤维相对密度
E 玻璃	15	2 ~ 7	2.19×10^{-4}	40 ~ 50	2.6

通过化学镀方法制备了玻璃纤维/Ni、玻璃纤维/Cu、及玻璃纤维/Cu/Ni－Cu－P 三种镀金属纤维。制备工艺为：玻璃纤维→净化、粗化处理→清洗→敏化处理→清洗→活化处

理→清洗→化学镀→成品。产品基本性能见表5.3-90、表5.3-91。

表5.3-90 化学镀法导电纤维制备工艺参数及性能

	玻璃纤维/Ni	玻璃纤维/Cu	玻璃纤维/Cu/Ni-Cu-P
pH值	8	9	7~12
温度/℃	40	15	50~60
时间/min	3	8	8
镀液稳定性	好	较好	好
镀层厚度/μm	1.2(0.8~1.7)	0.7(0.5~0.9)	0.9(0.7~1.2)(Ni-Cu-P层厚度)
新制备2纤维布电阻率/Ω·cm	4.02×10^{-4}	2.31×10^{-5}	3.81×10^{-4}
外观色泽	银灰金属光泽	粉红金属光泽	淡粉红金属光泽

表5.3-91 化学镀法导电纤维不同情况下的电阻率

纤维电阻率	玻璃纤维/Ni	玻璃纤维/Cu	玻璃纤维/Cu/Ni-Cu-P
新制备纤维布电阻率/Ω·cm	4.02×10^{-4}	2.31×10^{-5}	3.81×10^{-4}
放置48 h后电阻率/Ω·cm	6.89×10^{-3}	4.07×10^{-3}	3.95×10^{-4}
150℃热处理15 min后电阻率/Ω·cm	3.36×10^{-1}	2.85	5.52×10^{-3}

9）其他特种玻璃纤维 除了上述玻璃纤维品种外，还有一些用量较小的特种玻璃纤维，如：空心玻璃纤维、耐辐照玻璃纤维、半导体玻璃纤维、氧氮玻璃纤维及低介电玻璃纤维等。

空心玻璃纤维具有质量轻（比实心纤维轻20%~30%）、刚度好、热导率低、隔热效果好、介电常数小等特点，适于制作轻质高强材料、隔热材料等。此外，经过一定的酸处理，可使纤维形成一个空心网架，可作为生物酶的载体，用于生物工程。综合国内外研究结果来看：一般采用双层铂铑合金坩埚来拉制空心玻璃纤维。

耐辐照玻璃纤维是一种能够有效防护各种射线辐射的连续玻璃纤维，它选用特殊的玻璃成分，一般含有高量铅、镉、硼等氧化物，PbO能吸收X射线、γ射线，CdO和B_2O_3能够吸收中子，主要用于各种防护服和军用装备。另外，在玻璃中引入能够吸收中子的BaO，这种玻璃纤维不仅能耐高温，而且能吸收中子。同时，这种纤维不含有R_2O离子，常温和高温时电绝缘性能良好。因此，可用做高温强辐照条件下的电绝缘材料。

半导体玻璃纤维是用含有大量氧化铜和氧化银的玻璃（氧化铜含量可高达40%）拉制的连续纤维，然后经氢还原制成的。这种含铜纤维在热处理之前是介电的，同时具有高强度、高弹性模量及较弱的微晶结构，但经氢气热处理后，表面电阻率达到半导体电阻率数量级，可作大中型高压电机的防晕材料。

介电玻璃纤维具有低的介电常数（$\epsilon=3.5\sim4.0$）和小的介电损耗（$\tan\delta<0.003$），加之相对密度小，可用做雷达天线罩。

4.10.2 玻璃纤维制品

玻璃纤维制品加工形式多样，产品形态各异种类繁多，品种用途广泛，较难有一个明确合理的分类方法。一般来讲，从大的方面分为玻璃纤维纺织制品、玻璃纤维无纺织制品及特种功能纤维和织物三类。

制造纺织制品采用的玻璃纤维原丝，一般要求单丝直径9 μm以下，有足够的柔性和可纺性。纺织工艺与传统的棉纺工艺类似。目前的发展趋势是采用高速、低捻、大卷装的捻线工艺，发展单纱和单纱织物，以减少并股和加捻过程，进一步改善和提高织物质量。这类制品的主要用途之一是作为电气绝缘材料，如层压板、绝缘带、套管等。其中用于制作覆铜箔层压板（最终用途是印刷线路板）的电子级玻璃纤维布，因其技术要求极为严格而成为近代玻璃纤维纺织工艺水平的集中体现。此外，玻璃纤维或织物经涂层处理，如涂覆硅橡胶、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、乳胶、沥青、石墨及金属等材料，可制作各类建筑材料、过滤材料及屏蔽材料。

玻璃纤维无纺织制品是玻璃纤维的最大宗产品，用途最广泛的是作为增强材料，这类材料的产量占玻璃纤维制品总量的70%以上。制品主要有短切原丝毡、连续原丝毡、复合毡、缝编织物、无捻粗纱和无捻粗纱布等。无纺织材料的特点是与树脂的渗透性和结合性好，因此可用于制作强度要求高、耐腐蚀性好、尺寸稳定性好、质量轻的制品。

特种功能纤维及织物主要应用于高新技术领域，满足对特殊性能的要求。如高强度和高弹性模量纤维制品可用于航空、航天以及对制品力学性能有较高要求的场合。高硅氧纤维制品可用于耐烧蚀材料和液态金属的过滤等高温环境。低介电、半导体、耐辐照、抗碱等玻璃纤维制品都各具特色，可针对性的用在一些特殊要求的场合。特种功能纤维织物以立体编织和仿形机织为主，采用三维以上的结构，它的研制开发最初是用于航空、航天和兵器工业，现在已经扩展到汽车、体育用品、医疗器械等领域。

4.11 玻璃微珠

玻璃微珠又称玻璃细珠，是指几微米到几毫米的实心或空心的玻璃珠，有无色和有色的。其制造方法有：①粉末法，将一定颗粒大小的玻璃粉末，送入高温炉，与上升的热气流相遇，使玻璃粉末迅速熔融，因表面张力而形成圆形的细珠；②熔液法，将玻璃配合料熔化成玻璃液，用高速气流喷吹，玻璃液滴由于表面张力而形成圆珠；③煅烧法，一定颗粒的玻璃粉与石墨碳粉等混合加热到熔融而成圆形细珠。玻璃微珠的特性：①光洁度好；②光的反射性好，具有定向反射性；③抗冲击强度高。其成分可根据用途来确定。它可用于金属工件的研磨介质、喷丸及清洁处理，交通安全标志、化工填料、反射屏幕以及日用装饰等。

玻璃微珠的种类和用途繁多，大致分为两类，一是利用球状透镜的反射光能向入射光源方向回射的性质，即利用它回归反射性作为道路标志和路面划线等，一是利用它的球形、玻璃的硬度和化学稳定性等，为工业生产使用。

4.11.1 标志用的高折射率玻璃微珠

这类玻璃微珠主要用作交通管理标识的反光标志板，折射率多为2.2~2.3。玻璃的主要组分为PbO、TiO_2、BaO、Bi_2O_3、ZrO_2等。为了使玻璃性能稳定，再添加B_2O_3、SiO_2或SrO等化合物。就玻璃的特性来说，制造大粒径玻璃微珠的难度较大。

4.11.2 标志用的准高折射率玻璃微珠

主要在开放型的反射布和反射带上使用，其中大粒径的玻璃微珠是作为机场的起落路道和导航跑道的区划线及标志之用。折射率在1.9~2.0的居多，玻璃组成与高折射率玻璃微珠的相同，但也有不含PbO的，或含CaO、MgO等的。

4.11.3 标志用的中等折射率玻璃微珠

主要混合于或散布在交通管理用的油漆中使用，与一般的低折射率玻璃微珠相比，回归反射性要好，因此用于需要高辨别性的高速公路区划线，和禁止超车的（黄色）区划线、以及学校地区的标志（绿色）等，以补偿以往交通管理中用的有色油漆的低反光性。

4.11.4 标志用的低折射率玻璃微珠

这是玻璃微珠中最大量生产以及最大量使用的一种，大部分折射率为1.52。使用的玻璃通常属于钠钙系统，以瓶罐玻璃和平板玻璃为原料。制造流程大致如图5.3-35。

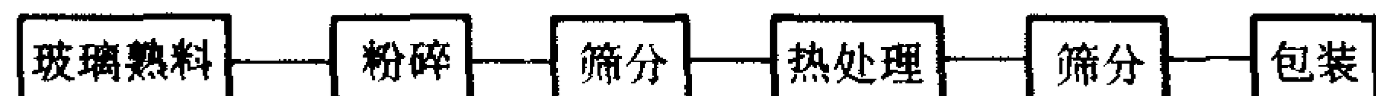


图5.3-35 低折射率玻璃微珠制造流程

使微珠成形为球状的工序是热处理。这种成形方法可分为"喷吹法"和"回转窑法"两类。前者适宜于作1 mm以下的玻璃微珠，后者适宜于作2 mm以上的玻璃微珠。

玻璃微珠的其他用途，有利用它的硬质和球形特点作喷抛用和塑料填充材料用等。前者用于清理铸件上的挂砂和突起物以及机械部件的清理和凿净等。用作塑料制品的填充材料时，由于成形时的收缩小，而且没有方向性，加以容易滚动，能达到型模的细部，可以制得均质的成形件，填充率提高，黏度上升少，成形速度不大降低，机械磨耗少。故可用于精密度要求高的制品。

4.11.5 E玻璃微珠

这种玻璃微珠的原料与玻璃纤维增强塑料中玻璃纤维所用的E玻璃相同，它与小粒径的低折射率玻璃微珠相同，可用作塑料制品的填充材料。E玻璃微珠是低碱玻璃，可以避免与钠钙玻璃溶出的碱起反应而产生气泡和粘着不良等现象。

另外还有特殊硬度和耐磨耗性高的玻璃微珠，以适应喷抛清理之用；耐化学性要求的过渡用玻璃微珠；微晶玻璃制的玻璃微珠等。

4.12 其他氧化物玻璃

4.12.1 硼酸盐玻璃

1）硼酸盐玻璃的结构　根据X射线衍射和核磁共振的研究，证明B_2O_3玻璃是由硼氧三角体［BO_3］组成的，在B_2O_3玻璃中有硼氧三角体互相连接的硼氧三元环集团。图5.3-36是B_2O_3玻璃X射线径向分布曲线与硼氧三元环集团中原子之间距离的对比情况。图中横座上的直线长短代表衍射强度的强弱，字母表示原子间距，C和C的最大值分别为0.29 nm和0.42 nm。这证明玻璃结构中有硼氧三元环集团存在。玻璃在800℃时，这些最大值将发生改变，说明硼氧三元环在高温下不稳定。根据这些数据，B_2O_3玻璃在不同温度下可能有几种结构模型（见图5.3-37）。

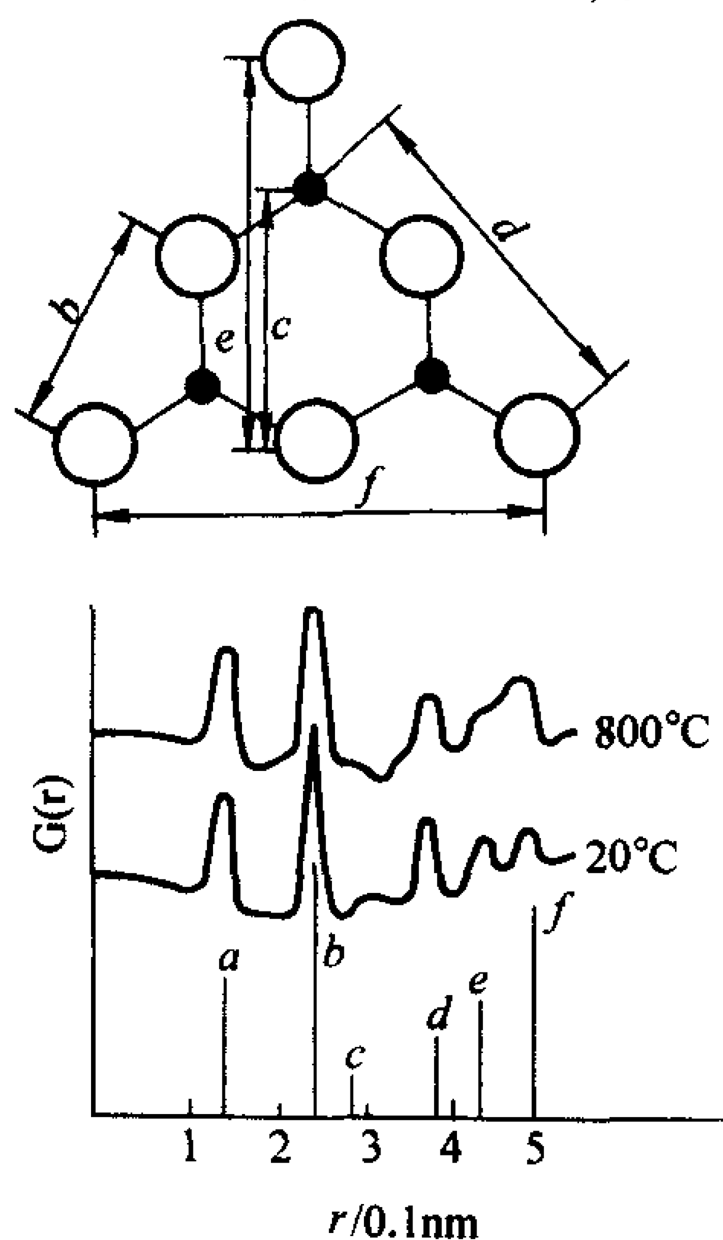


图5.3-36 B_2O_3玻璃X射线径向分配曲线与硼氧三元环中原子间距对比

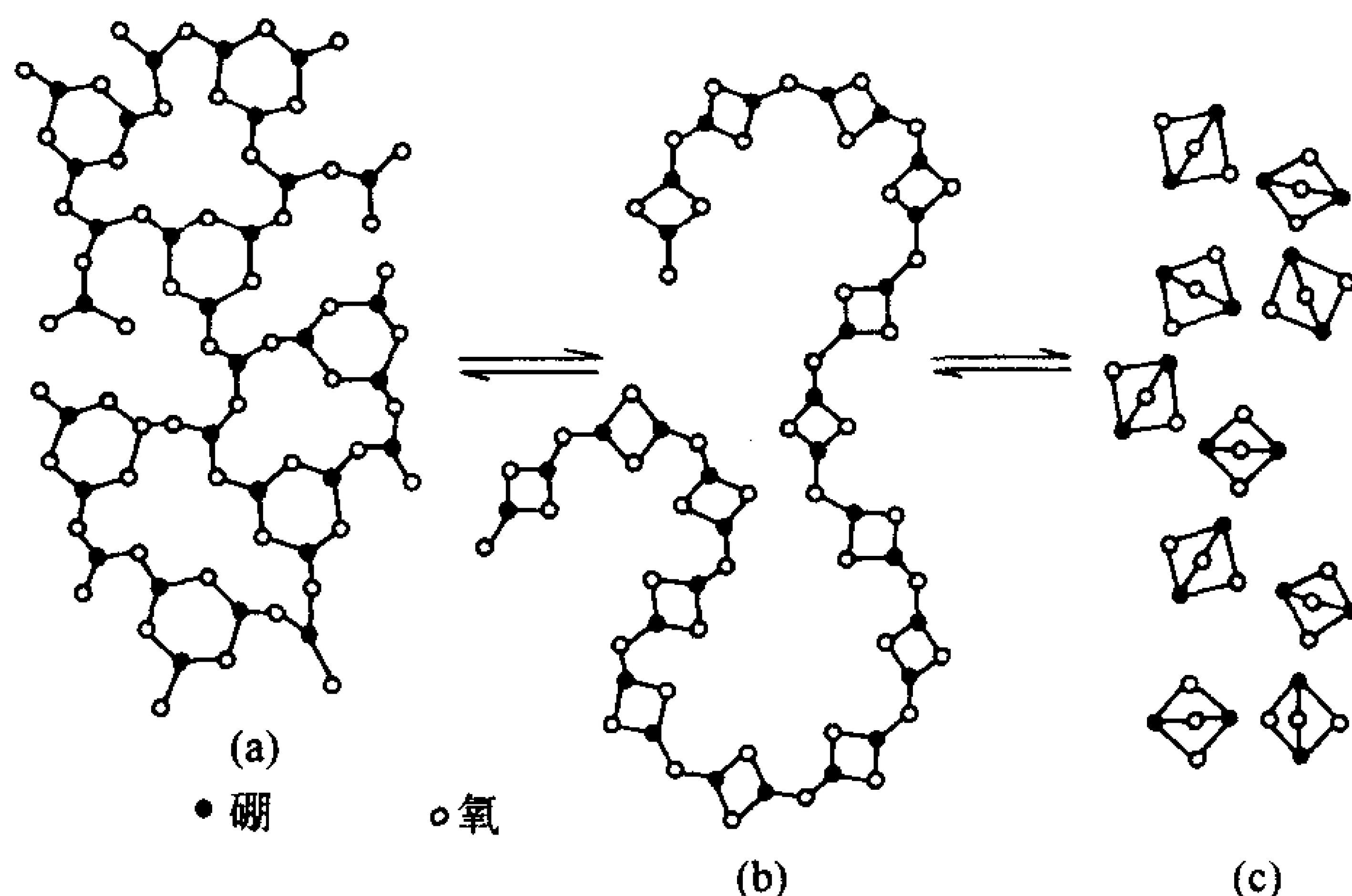


图5.3-37 B_2O_3玻璃在不同温度下的结构模型

从图5.3-37可以看出，在低温时B_2O_3玻璃结构是由桥氧连接的硼氧三角体和硼氧三元环形成的向两度空间发展的网络，属于层状结构。由于键角可以比较大地改变，故层可以交叠、卷曲或裂成复杂的形式。在温度较高时，则转变成链状结构，它是由两个三角体在两个顶角上相连接（即以一个边相接）而形成的结构单元，通过桥氧连接而成的。图5.3-37的结构模型相当于更高温度的状态，其中包含蒸气状态。每一对三角体均共用三个氧，两个硼原子则处于三个氧原子平面之外的平衡位置。这些双锥体，可以通过氧原子的两个未偶合的电子和硼接受体特性的互相作用结合成短链。

2）B_2O_3玻璃的性能　单组分的硼氧玻璃软化点低（约450℃），化学稳定性差（置于空中发生潮解），热膨胀系数高（约150×10^{-7}），因而没有实用价值。值得注意是，硼氧键能很大，据估计还略大于硅氧键。但B_2O_3玻璃的一系列物化性能却比SiO_2玻璃差得多，主要是由于B_2O_3玻璃的层状（或链状）结构的特性决定的。在B_2O_3玻璃结构中，尽管在同一层（或同一个链）中有强大的B—O键相连接，但层与层（或链与链）之间是由分子引力（或范德华力）维系在一起，这是一个弱键，是结构中的弱点，它是导致B_2O_3玻璃一系列性能变坏。

3）钠硼硅玻璃　以Na_2O、B_2O_3、SiO_2为基本成分的玻璃，称为硼硅酸盐玻璃。著名的'派莱克斯'玻璃是硼硅盐玻璃的典型代表。

单纯含有B_2O_3和SiO_2成分的熔体，由于它们的结构不同（前者是层状结构，后者是架状结构），因此难于形成均匀一致的熔体，是不可混溶的。从高温冷却过程中，将各自富集成一个体系，形成互不溶解的两层玻璃（分相）。当加入Na_2O后，硼的结构发生变化，通过Na_2O提供的游离氧，由硼氧三角体［BO_3］转变为硼氧四面体［BO_4］，使硼的结构从层状结构向架状转变，为B_2O_3与SiO_2形成均匀一致的玻璃创造条件。在钠硅酸盐玻璃中加入氧化硼时，往往在性质变化曲线中产生极大值和极小值，这现象也称为硼反常性。这种在钠硼玻璃中的硼反常性，是由于硼加入量超过一定限定时，它不是以硼氧四面体而是以硼氧三角体出现于玻璃结构中，因此，结构和性质发生逆现象。在Na_2O-B_2O_3-SiO_2系统玻璃中，当以B_2O_3取代SiO_2时，折射率、密度、硬度、化学稳定性等出现极大值；热膨胀系数出现极小值，而电导、介电损耗、表面张力则不出现硼反常现象。在该系统中，极大值与极小值出现的地方随Na_2O含量而定，例如折射率的极大值经常出现在$Na_2O/B_2O_3=1$的地方（见图5.3-38）。"硼反常现象"是由于玻璃中硼氧三角体［BO_3］与硼氧四面体［BO_4］之间的量变而引起玻璃性质突变的结果。

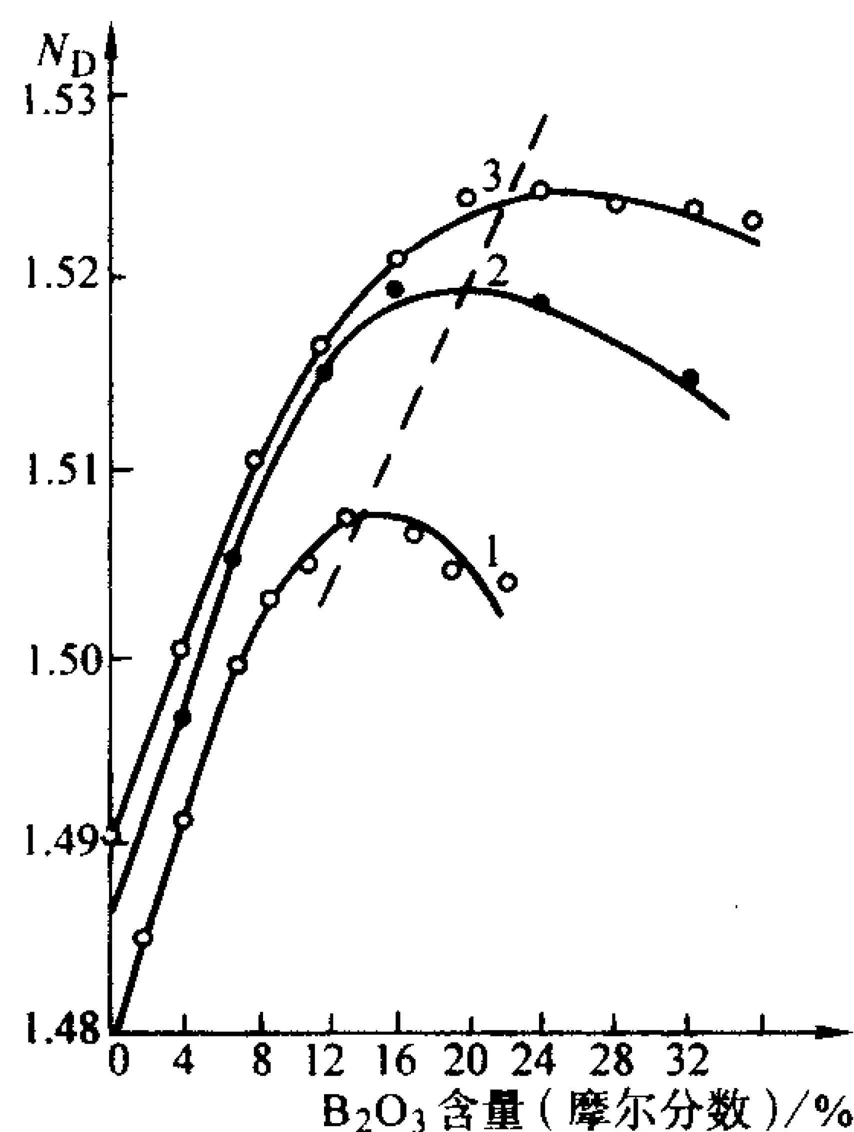


图 5.3-38 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃折射率变化

硼硅酸盐玻璃都有发生分相的现象，往往是由于硼氧三角体的相对数量较大，并进一步富集成一定大小而造成的。一般是分成互不相溶的富硅氧相和富碱硼酸盐相。B_2O_3 的含量越高，分相倾向越大。在一定条件下，可以用盐酸把钠硼相从玻璃中沥滤出来，微孔玻璃和高硅氧玻璃就是利用分相制成的。

硼硅酸盐玻璃的特点是热膨胀系数小，具有良好的热稳定性、化学稳定性和电学性质，通常用于医药包装容器、化学试验用玻璃器具、电器玻璃和各种光学玻璃的制作。

4.12.2 铝酸盐玻璃

Al_2O_3-CaO 系统能形成玻璃。CaO 含量可高达 75%（摩尔）。在这类玻璃中，Al^{3+} 以铝氧四面体［AlO_4］状态存在。这类玻璃容易析晶，加入一部分 SiO_2（5%）可使玻璃形成范围相当稳定。铝酸盐玻璃透红外的波长比硅酸盐玻璃长。透过波长范围可达 6 μm。

$Al_2O_3-B_2O_3$ 系统不能形成玻璃，只有加入二价氧化物才能形成玻璃，而且玻璃形成范围当大。在 MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、CdO 中，以 $BaO-Al_2O_3-B_2O_3$ 系统的玻璃形成范围最大，$MgO-Al_2O_3-B_2O_3$ 形成范围最小。碱土铝硼酸盐玻璃，有良好的电性能，电阻甚至大于石英玻璃，而且液相线温度较低，便于熔制。其软化温度高，热膨胀系数小，并且有良好的电学性能，可用于制作电器玻璃等。

铝硅酸盐玻璃可以满足高软化电、高电阻率及耐水和耐化学侵蚀的应用需求，弧光灯玻璃和许多玻璃纤维属于此类玻璃。

4.12.3 磷酸盐玻璃

在已知的磷氧化合物中（如 P_2O_3，P_2O_4，P_2O_5），只有 P_2O_5 才能形成玻璃。已经证明，和晶态 P_2O_5 一样，磷氧玻璃的基本结构单元是磷四面体［PO_4］，但每一磷氧四面体中有一个带双键的氧。这一点与 B_2O_3、SiO_2 玻璃不同，它们的多面体都以桥氧相连接。带双键的磷氧四面体，是 P_2O_5 玻璃结构中的不对称中心，它是导致磷酸盐玻璃黏度小，化学稳定性差和热膨胀系数大的主要原因。

当 P_2O_5 熔体中加入 Na_2O 时，将从层状转变为链状，链之间由 Na—O 离子键结合在一起。X 光衍射证明，二元碱磷酸盐玻璃和二元碱硅酸盐玻璃有两个共同点：结构单元都是四面体；加入修饰氧化物都导致非桥氧增加。

X 射线结构分析证明，正磷酸铝（$Al_2O_3·P_2O_5$）与正磷酸硼（$B_2O_3·P_2O_5$）中的［BP_4］和［$AlPO_4$］结构与石英的［SiO_4］结构非常类似。因此，在一定范围内引入 Al_2O_3、B_2O_3 将使磷酸盐玻璃的一系列性能改善：如化学稳定性上升，热膨胀系数下降。这是由于玻璃中形成 $AlPO_4$ 和 BPO_4 组团，使磷酸盐原有的层状或链状结构转变为架状结构所致。正磷酸铝和正磷酸硼都不能形成玻璃，只有 $AlPO_4-BPO_4-SiO_2$ 系统才能制成玻璃。磷酸盐玻璃常用于制造光学玻璃，透紫外线玻璃，吸热玻璃和耐氟酸玻璃等。新发展的钒磷酸盐玻璃是良好的半导体材料，其阈值开关性能可与硫属化合物玻璃相媲美。含银的磷酸盐玻璃是重要的辐射发光材料。

4.12.4 钒酸盐玻璃

五氧化二钒的玻璃形成能力较大，它能与一些二价氧化物形成玻璃如 $PO-V_2O_5$，$TeO-V_2O_5$ 等。在 $BaO-ZnO-V_2O_5$ 系统玻璃中，V_2O_5 含量可达 33%～70%。五氧化二钒的熔点为 660℃，只有以及快的的速度冷却才能形成玻璃，如将数克玻璃熔体快速浇注于钢板上。

采用中子衍射技术对 $PbO-V_2O_5$ 玻璃结构进行研究，结果表明：钒酸盐玻璃结构和与其相关的结晶化合物结构没有特别的相近之处。钒酸盐玻璃网络由变型的双三角锥体组合而成。

大多数钒酸盐玻璃具有良好的适应周围环境的能力，可以很容易地将其烧结在膨胀系数相近的基板材料上。钒酸盐玻璃的热膨胀系数较高，一般大于 100×10^{-7}/℃，T_g 温度以上热膨胀曲线骤增。由于钒酸盐玻璃在室温下具有半导体性质，因而引起人们的兴趣。

4.12.5 碲酸盐玻璃

最早对碲酸盐玻璃进行研究的是 Stanworth，碲酸盐玻璃可在较低温度下 1 100℃熔制获得，其玻璃熔体的流动性强，易于均化。TeO_2 的化学性质为酸性氧化物，可以同 B_2O_3、P_2O_5 和 GeO_2 等形成玻璃，但不能与 SiO_2 形成化合物。采用中子衍射获得的 $V_2O_5-TeO_2$ 玻璃结构研究结果表明：玻璃中含有与 TeO_2 晶体变形项类似的结构单元 β－TeO_2，而该晶体被认为是偏离的双“金字塔”三角锥。

碲酸盐玻璃的折射率高达 2.3，且其热膨胀系数高达 250×10^{-7}/℃，TeO_2 含量较高的玻璃可用作光学玻璃。

4.12.6 锗酸盐玻璃

二元锗酸盐系统只有少数几个系统获得了透明玻璃如：$MO_x·9GeO_2$（M = Rb，Cs，Tl，Pb，Bi，Sb，Ti）。但三元、四元锗酸盐系统玻璃非常稳定，有较宽的玻璃形成区。对 GeO_2 玻璃结构研究表明：所有锗酸盐粒子均为四配位，但碱的加入可使某些锗离子变为六配位。在一些碱锗酸盐晶体中，如：$Na_4Ge_9O_{20}$ 及四方晶系氧化物中，锗也具有较高的配位数。

因氧化锗价格昂贵且锗酸盐玻璃的性能一般均可由其他玻璃替代，因而实际应用中很少有锗含量很高的锗酸盐玻璃。但氧化锗可少部分地替代硅以增强红外铝钙玻璃的稳定性，防止玻璃失透，并有利于使红外截止波长更偏红外。氧化锗还少量地掺入用作光通信的硅基光纤材料以增加折射率。

4.12.7 氧氮玻璃

采用氮离子部分替代玻璃中的氧离子，由于这种替代加强了网络的结合程度，因而大大改善了玻璃的性能。制备含氮玻璃最有效的方法是将氧化物及氮化物粉末在氮气或氩气气氛保护下混合熔融。到目前为止研究最多的玻璃系统是 M-Si-Al-O-N，其中，M = Na、Li、Mg、Ca、Ba、Y、La 等。

从氧氮玻璃的红外光谱中均可观察到 Si-N 键的存在，这表明氮离子确实已进入玻璃网络。SiO_2 及 Si_3N_4 结构单元具有类似性，均是由 SiX_4 四面体构成（其中 X 是氧或是氮）。它们的主要区别在于：在 SiO_2 晶体中，氧连接两个

硅，而在 Si_3N_4 晶体中，氮则连接三个硅。氧氮玻璃结构中，氮质换了部分氧，形成了类似于 Si_2N_2O 的结构。置换结果如下式表示

$$3(\equiv Si-O-Si\equiv)+2N^{3-}\rightarrow 2(\equiv Si-\underset{\underset{Si\equiv}{|}}{N}-Si\equiv)+3O^{2-}$$

正因为结构中的一个氮连接了三个硅，使玻璃结构更加紧密，增强了网络，因而使玻璃的膨胀系数和析晶倾向降低，而化学稳定性、转变温度、硬度、密度、黏度、断裂韧性等增大。

氧氮玻璃可用于制造氮化硅陶瓷的黏结剂、高级手表表蒙、耐高温高压视窗材料和高膨胀低熔点封接玻璃。

4.12.8 逆性玻璃

在玻璃结构中，如果同时存在两种以上金属粒子，而且它们的大小和所带电荷也不相同，这时即使每个多面体的桥氧平均数小于2，也能制成玻璃，且玻璃的某些性能随金属粒子数的增大而改善。这种玻璃称为逆性玻璃。“逆性”的含义有下列两个方面。

1）在结构上　一般玻璃的结构以网络形成体为主，金属离子处于网络的空穴中，而逆性玻璃恰恰相反，多面体的短链反而为大量的金属离子所包围。因此，决定玻璃多面体聚合程度的不是多面体之间的连接，而是金属离子与多面体短链中氧离子之间的结合。

2）在性质上　一般玻璃的性质是随着 SiO_2 的减少而降低，但逆性玻璃则相反，金属离子和碱土金属离子含量越多，多面体聚合程度越高，结构越牢固，玻璃的物理性质向着与一般玻璃相反的方向变化，如：黏度变大，膨胀系数变小。

逆性玻璃的发现给经典的玻璃结构理论以很大的冲击，以前认为无序的三度空间网络是玻璃形成的必要条件，但逆性玻璃则说明，只要同时存在几种大小不同、电荷不同的金属离子，即使桥氧数量少也能形成玻璃。逆性玻璃的玻璃态性质是由金属离子的无序所决定的。

由于逆性玻璃在结构上和性质上的特殊性，已获得一些新的应用，如快离子导体玻璃、铁氧体玻璃等。

4.13 非氧化物玻璃

4.13.1 硫系玻璃

以周期表Ⅵ族元素S、Se、Te为主形成的玻璃称为硫系玻璃。单质硫和硒都能形成玻璃态物质，单质硫的分子相当于分子式 S_8，它具有环状结构，每个硫原子采取 sp^3 杂化形成两个共价单键，聚合成长链，把加热到230℃的熔融态硫迅速注入冷水中，便形成玻璃态硫。硫属化合物玻璃主要是以砷主族的硫化物、硒化物和碲化物为基础制成的，其中最主要的是砷-硫属系统，如 As_2S_3 和 As_2Se_3 等。根据X射线和红外吸收光谱等结构分析表明：由 As_2S_3 所组成的玻璃很接近于线状有机聚合体，即表现为链状结构。由 As_2Se_3 和 $As_2Se_3-As_2Te_3$ 所组成的玻璃同样也是链状结构。

在硫硒玻璃结构中，S、Se、Te的价电子是 s^2p^4，两个p电子与本种原子或它种原子形成共价键，其余两个p电子成为p孤对电子，二配位形式的共价键致使原子以链状形式连接，易于发生结构变化，从而使玻璃产生光性变化和电性变化；特别是结构中的p孤对电子导致玻璃体产生特殊电子组态，因此有明显的半导体特性和光电导性质。

利用硫属化合物玻璃的这一特点，并通过改变玻璃的组分控制光性和电性，制成大面积玻璃薄膜，开发出非晶态半导体器件，如复印鼓、光存储器、光开关和电子束存储器等，在光电子、信息技术领域获得广泛应用。

硫属化合物玻璃的制备主要有熔体淬冷和气相沉积两种方法。前者用于制作块状玻璃；后者用于制备沉积于基体上的薄膜，由于这种技术可使玻璃具有相当大的冷却速度，因此它能制得一些用传统方法难以得到的玻璃材料。

4.13.2 卤化物玻璃

卤化物玻璃通常是指阴离子由元素周期表中第$Ⅶ_A$族元素即：F、Cl、Br和I组成的一类非晶态材料。与传统的氧化物玻璃相比，卤化物玻璃在玻璃形成、结构和性质等方面有其独特的一面：①玻璃中阴离子是电负性最强的氟、氯、溴、碘等卤素离子，它们与金属离子特别是低价金属离子相结合时，往往具有很强的夺取电子的倾向，极易形成纯离子键并以晶态存在，因此这类玻璃只能在一些特定系统中很小的组成范围内获得，并需要较高的淬冷速率。本身能形成玻璃的卤化物目前只在 RX_2 系统中发现，它们是 BeF_2、$ZnCl_2$、$ZnBr_2$ 等。其他形成玻璃的系统是以 RX_3（如 AlF_3、$BiCl_3$ 等）和 RX_4（如：ZrF_4 等）为主要成分的多元系统。②除某些 RX_2 系统外，在玻璃结构单元中，阳离子与卤素离子的配位数不再是3或4，而是6、7、8。多面体之间除了以顶角相连外，还存在以边相连。③在卤化物玻璃中，玻璃的主要成分由原子量较高的卤素与金属离子构成，R—X键强较R'—O弱，这种键的结构导致了玻璃具有一系列独特的物理和化学性质，如：较好的透红外性能、红外截止波长随卤素原子量的增加向长波移动等。但键强的降低也造成玻璃的化学稳定性的下降，致使许多卤化物玻璃易于水解。本节将对 BeF_2、ZrF_4 和 AlF_3 等氟化物玻璃和 $ZnCl_2$ 氯化物玻璃进行介绍。

1）以 BeF_2 为基础的氟化物玻璃　BeF_2 玻璃的结构与 SiO_2 玻璃类似，$[BeF_4]^{2-}$ 四面体是其结构单元，四面体相连形成复杂的三度空间网络。但由于Be—F键的离子特性强，其键强弱，因而 BeF_2 是 SiO_2 的弱化模型。

BeF_2 玻璃有剧毒且易水解，AlF_3 的引入使玻璃的化学稳定性和抗失透性有所改善。BeF_2 玻璃具有低的线性和非线性折射率，可使强激光束的光畸变和自聚焦损耗降低，有可能作为激光工作物质和光学元件用于大功率激光器中。

2）以 ZrF_4 为基础的氟化物玻璃　ZrF_4 本身不能形成玻璃但在加入恰当的改性剂如 BaF_2 后，通过快速冷却，就能很容易制得二组分玻璃。若再加入第三种氟化物如 LaF_3 之后，玻璃抗析晶性能大大提高，稳定性也有很大改善。玻璃中加入少量的 AlF_3 可使得玻璃的析晶速度大大降低，被称为ZBLA玻璃。对这些新的、稳定的氟化物玻璃已经进行了广泛的研究，建立了 $BaZr_2F_{10}$ 玻璃的三维无周期网络结构模型（见图5.3-39），从中可见：这种玻璃是由 $[ZrF_7]$ 和 $[ZrF_8]$ 多面体共边形成的 $[Zr_2F_{13}]$ 双多面体相互连接而构成的。Ba^{2+} 其网络调整体作用，填充在骨架中，主要与非桥阴离子相连。

3）以 AlF_3 为基础的氟化物玻璃　最基本的玻璃形成系统是 AlF_3-BaF_2-CaF_2 三元玻璃系统，在该玻璃中 AlF_3 是玻璃形成体，并以 $[AlF_6]$ 八面体形式存在于玻璃结构中。三元系统的玻璃很不稳定，不能获得有使用价值的样品，在玻璃中引入 YF_3 将明显改善其抗失透性能。

氟铝酸盐玻璃中Al—F键振动带位于630 cm^{-1}，而氟锆酸盐玻璃中Zr—F键振动带则位于500 cm^{-1} 附近，这决定了氟铝酸盐玻璃红外截止波长较氟锆酸盐玻璃短，通常约短0.5 μm，但较强的Al—F键也使氟铝酸盐玻璃具有较好的化学稳定性和较高的转变温度。同时氟铝酸盐玻璃较低的折射率和色散、优异的透紫外性能和较高的弹性模量使它可以成为一种有希望的超低损耗光纤材料。

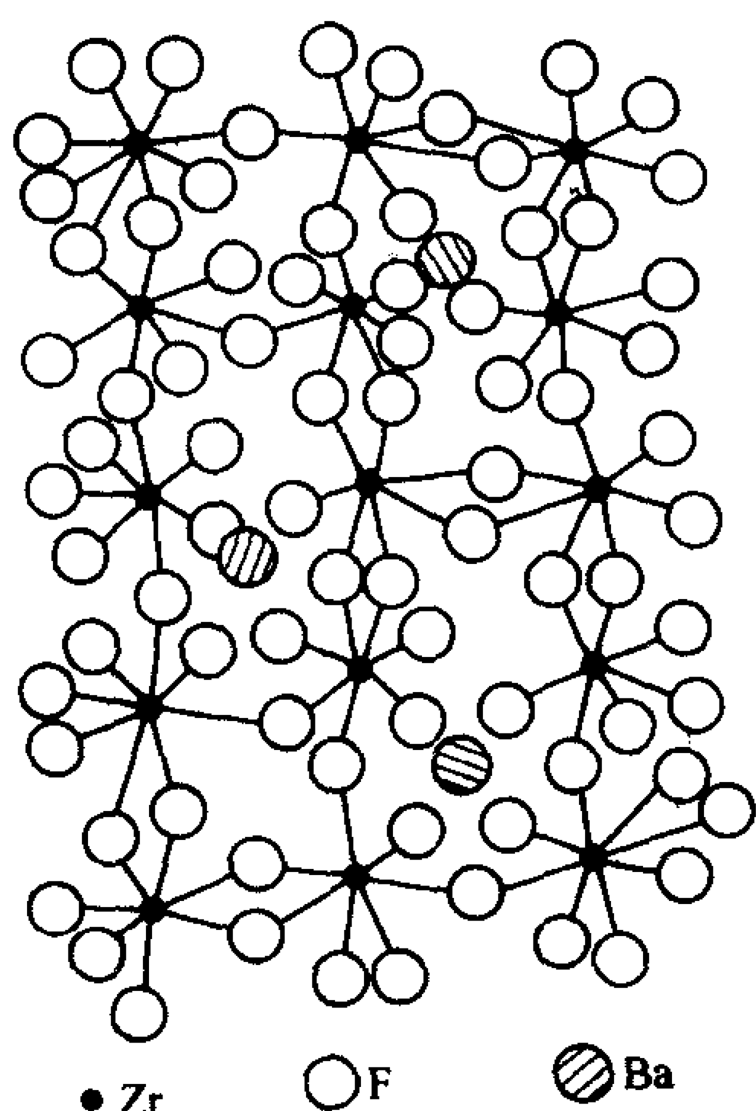


图 5.3-39 二元玻璃 $2ZrF_4-BaF_2$ 的结构模型

4）以 $ZnCl_2$ 为基础的玻璃 $ZnCl_2$ 是世界上最早发现的卤化物玻璃，$ZnCl_2$ 玻璃的结构与 SiO_2、BeF_2 类似，Zn 离子是四配位的，$ZnCl_2$ 以四面体的形式存在。但这种玻璃极易水解，因此进行了通过改变成分来改善其成玻璃性能和水溶解性的一系列研究，认为以 $ZnCl_2$ 为基础的三元系统玻璃形成趋势主要取决于 $ZnCl_2$ 的作用，而 KCl 的引入较 $PbCl_2$ 更利于玻璃的形成。

卤化物玻璃比传统的氧化物玻璃透光范围宽，且折射率低，阿贝数大，可用于制作高功率激光器的窗口材料、导弹的红外窗罩和多光谱光学仪器的光学元件等。以氟锆酸盐玻璃为代表的重金属氟化物玻璃具有从近紫外到中红外极宽的透广范围，特别是优异的透红外性能使它有可能在 2.5～3.5 μm获得损耗为 10^{-3} dB/km 的光纤，制成超低损耗红外通信光纤材料。卤化物玻璃具有大的受激发射截面，非线性折射率低，热光性能较好，可用于大功率激光器中。

5 新型玻璃

5.1 光纤

1970 年，美国康宁公司的 Maurer 等人研制出了阶跃折射率多模石英光纤，在 630 nm 波长，损耗小于 20 dB/km，这使光纤进行远距离信息传输成为可能。这是光纤通信史上划时代的事件。与此同时半导体激光器的研究也取得了突破性的进展，实现了 GaAs 半导体激光器室温连续工作，该激光器的输出波长为 850 nm，恰好与这一时期光纤的低损耗窗口波长一致。这一幸运的巧合，无疑加快了光通信发展的进程。因此 1970 年被认为是值得纪念的光通信元年。

1972 年，随着光纤原材料的提纯、制棒和拉丝技术的提高，多模光纤的损耗降至 4 dB/km。1976 年，OH 含量的进一步降低，在长波长区发现了 1.31 μm 和 1.55 μm 两个低损耗窗口。1980 年，原料提纯和光纤制备工艺得到不断完善，从而加快了光纤的传输窗口由 0.85 μm 移至 1.31 μm、1.55 μm 的进程。此时 1.55 μm 的光纤损耗已降至 0.20 dB/km 接近理论值。从此光纤通信得到了迅猛发展。目前已成为通信线路的骨干。

5.1.1 光纤通信的特点

① 传输频带极宽，通信容量很大。
② 传输衰减小，距离远。
③ 信号串扰小，传输质量高。
④ 抗电磁干扰，保密性好。
⑤ 光纤尺寸小，重量轻，便于运输和铺设。
⑥ 耐化学侵蚀，适用于特殊环境。
⑦ 原料资源丰富。
⑧ 节约有色金属。

5.1.2 光纤结构

光纤的结构一般为双层或三层同心圆柱体。中心部分为纤芯，纤芯以外的部分为包层。光纤外径一般为 125～400 μm，芯径一般为 2～200 μm。纤芯的作用是传导光波，包层的作用是将光波封闭在光纤中传播。光波要在光纤中传播，要求光纤纤芯的折射率大于包层的折射率。为实现包层和纤芯折射率差，必须使包层和纤芯的材料有所不同。实际的光纤在包层外面还有一层缓冲涂覆层，其作用是保护光纤免受环境污染和机械损伤。

5.1.3 光纤分类

1）按光纤截面上折射率分布形状分类
① 突变型光纤（又称阶跃型光纤）；
② 渐变型光纤（又称梯度折射率光纤）；
③ 三角形折射率分布光纤；
④ W 形折射率分布光纤。
2）按光纤的组成材料分类
① 石英系光纤：掺杂石英芯；纯石英芯；
② 多组分玻璃光纤；
③ 塑料光纤；
④ 氟化物光纤；
⑤ 硫系玻璃光纤。
3）按光纤传输光波长的长短分类
① 短波长光纤（0.8～0.9 μm）；
② 长波长光纤（1.26～1.68 μm）；
单模光纤波段划分

O 波段（原始波段）	1 260～1 360 nm
E 波段（扩展波段）	1 360～1 460 nm
S 波段（短波段）	1 460～1 530 nm
C 波段（常规波段）	1 530～1 560 nm
L 波段（长波段）	1 560～1 625 nm
U 波段（超长波段）	1 625～1 675 nm

③ 超长波长光纤（2 μm 以上）。
4）按光纤的传输模式分类
① 单模光纤 单模光纤根据性能参数的不同可分为 G652——非色散位移单模光纤（常规单模光纤）；G653——色散位移单模光纤；G654——截止波长位移单模光纤；G655——非零色散位移单模光纤。
② 多模光纤 多模光纤根据芯径的不同又分为 62.5/125 和 50/125 两种。
5）按光纤的传输功率分类
① 传输信号的光纤（光通信、传感器）；
② 传输能量的光纤（激光加工、医疗）。

5.1.4 光纤制造工艺

石英玻璃之所以作为制造光纤的理想材料原因有三个：首先它具有高透光性、力学强度和良好的化学稳定性；其次原料容易提纯，易获得超纯材料；最后可采用气相沉积工艺制备光纤预制棒，易实现折射率分布、掺杂浓度和预制棒结构的精确控制。主要有四种基本制备工艺。

1）改进的化学气相沉积工艺（MCVD） MCVD（Modified Chemical Vapour Deposition）工艺中，预制棒制备首先是将一根石英玻璃管装在旋转的玻璃车床上，并通入 $SiCl_4$、$GeCl_4$、$POCl_3$ 和 O_2 等，氢氧焰喷灯沿石英管外轴向移动加热至 1 700℃，气态卤化物与氧发生反应生成亚微米级氧化物颗粒沉积在玻璃管内壁上，在高温下熔融成一层超薄玻璃层，通过沉积时的掺杂量的控制可获得设计的折射率分布。氢氧喷灯往复一次即形成一层沉积层，经多次沉积达到设计要求即完成沉积，提高加热温度至 2 000℃，将空心石英玻

璃管熔缩成一根实心的光纤预制棒。

2）轴向气相沉积工艺（VAD） VAD（Vapour Axial Deposition）工艺中，预制棒制备的沉积和烧结是在同一设备中不同空间同时完成的。首先将一根支撑棒安装在反应炉上方并使之旋转，用高纯氧载气将卤化物和氢氧焰同时喷出，在高温下发生水解反应生成氧化物颗粒，沉积在支撑棒的下端，随着沉积量的增加支撑棒逐渐上升，使氢氧焰与预制棒之间的距离保持恒定，沉积结束后，多孔疏松体预制棒沿垂直方向提升至反应炉中的上部石墨加热室，在氯气气氛下烧结成透明的光纤预制棒。

3）外部气相沉积工艺（OVD） OVD（Outside Vapour Deposition）工艺分为沉积和烧结两个步骤。沉积是将一根芯棒水平安装在玻璃车床上旋转，用高纯氧载气将卤化物和氢氧焰同时喷出，在高温下发生水解反应生成氧化物颗粒，喷射到芯棒的外表面。芯棒沿轴向往复运动形成多层沉积层，达到设计尺寸时停止沉积。烧结工艺将沉积好的多孔疏松体预制棒送入1 400～1 600℃的烧结炉，在氯气作用下烧结成透明光纤预制棒。

4）等离子化学气相沉积工艺（PCVD） PCVD（Plasma Chemical Vapour Deposition）工艺与MCVD工艺基本相同，只是加热方式和反应机理不同。PCVD反应机理为微波激活气体产生等离子致使反应气体电离，带电粒子重新结合形成氧化物同时释放出玻璃化的热能。沉积是借助1 kPa的低压等离子致使流进石英玻璃沉积管内的气态卤化物$SiCl_4$、$GeCl_4$和O_2在大约1 000℃下直接沉积成一层设计组成的玻璃。PCVD法沉积层厚度约1 μm，沉积层次高达上千层，因此它更适合用于来制造精密和复杂波导结构的多模光纤等。成棒是将沉积好的石英玻璃管移至成棒车床上，利用氢氧焰的高温作用将该管熔缩成实心光纤预制棒。

5.1.5 光纤主要性能

1）几何尺寸

单模光纤：芯径8～10 μm；外径125 μm；涂敷层外径250 μm。

多模光纤：芯径50、62.5 μm；外径125 μm；涂敷层外径250 μm。

传能光纤：芯径200～1 000 μm。

2）损耗 光波在光纤中传输，随着传输距离的增加，其强度逐渐减弱，光纤对光波产生衰减作用，称为光纤的损耗。单位是dB/km。光纤的损耗主要由吸收损耗（由变价金属离子和OH^-引起的）、散射损耗（由光纤中玻璃成分、密度、微颗粒和气泡等结构不均匀引起的）和微扰损耗（外部扰动因素，如：直径均匀性、微弯曲、包层辐射、端面反射等引起的）决定。

3）色散 光纤色散是指输入光脉冲在光纤中传输时由于各波长的群速度不同而引起光脉冲展宽的现象。光纤色散的存在使传输的信号脉冲发生畸变，从而限制了光纤的传输带宽。光纤色散可分为模间色散（产生于多模光纤，是由光纤中各模式之间的群速度不同而引起的色散）、材料色散（光纤材料的折射率随光波长变化由此产生的色散）、波导色散（波导结构存在缺陷产生的色散）和偏振模色散（两个正交偏振模在光纤中传播速度不同而引起的色散）四种。

5.1.6 特种光纤

1）保偏光纤 保偏光纤是具有保持偏振态能力的光纤。它可分为两类：高双折射光纤和单偏振单模光纤。

① 高双折射光纤 在制造光纤时，有意引进高双折射率，使两正交的线偏振基模的相位常数β_x和β_y有很大的差别。在这种情况下，由于相位常数的不匹配，两正交线偏振基模之间的耦合很弱，从而使光纤具有保偏能力。

② 单偏振单模光纤 在单偏振单模光纤中只有一个线偏振模传输，另一个截止或损耗很大。在圆对称的光纤中，基模LP_{01}（或HE_{11}）是无截止现象的，而在特殊结构或弯曲的光纤中，基模也有截止波长，且LP_{01}^x和LP_{01}^y模的截止波长不同。单偏振单模光纤的典型例子是鞍槽形光纤和鞍通道光纤。这两种光纤都是靠折射指数的非对称分布来得到所需的特性。

2）稀土光纤 在单模光纤芯中掺入稀土元素，如Nd、Ho、Er、Pr、Dy、Tb、Yb等。掺杂量一般在200～5 000 μg/g。不同的掺杂可使光纤有不同的特性，用于制备光纤激光器、放大器和传感器。

3）传能光纤 传输高功率激光能量的光纤。传输能量范围：数十至数千瓦，用于激光加工。

4）光纤束 是以直径为30～250 μm的多根光纤紧密填充的纤维束。光纤束直径范围从数毫米到数厘米，将其装入塑料管内，两端粘固并研磨，在端部的光纤填充率达到70%～85%。根据不同的用途，传光束具有不同的形状、尺寸和材质。

5）金属涂层光纤 该光纤是在光纤拉丝过程中同时涂敷上去的。金属膜的厚度一般在微米量级。镀金属光纤的主要特点是耐高温、导电、高强度、具有敏化性能，用于高性能光纤传感及测量。

6）红外光纤 红外光纤主要用于近红外和中红外波段信号及能量传输光纤。主要有氟化物玻璃光纤、硫化物玻璃光纤等。

① 氟化物玻璃光纤 氟化物玻璃光纤是当前研究最多的超低损耗远红外光纤，它是以ZrF4－BaF2、HfF4－BaF2两系统为基体材料的多组分玻璃光纤，其理论最低损耗在2.5 μm附近为1×10^{-3} dB/km，无中继距离可达到1×10^5 km以上。1989年，日本NTT公司研制成功的2.5 μm氟化物玻璃光纤损耗只有0.01 dB/km。

② 硫化物玻璃光纤 硫化物玻璃光纤具有较宽的红外透明区域（1.2～12 μm）、温度对损耗的影响较小有利于多信道的复用，其损耗水平在6 μm波长处为0.2 dB/km，是非常有前途的光纤。

7）塑料光纤 塑料光纤是以光学塑料为材料的光学纤维。塑料光纤的芯材料主要是聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和聚苯乙烯（PS）。包层材料采用低折射率的含氟聚合物。其优点是数值孔径大、芯径大、弯曲性能好、成本低；缺点是损耗大、易老化。主要用于制作照明、工艺品、广告牌、路标指示牌等。

8）紫外光纤 石英玻璃在紫外波段的具有很高的透过率，以纯石英玻璃作芯，用低折射率的掺氟石英玻璃或低折射率聚合物作包层。透过波长200～700 nm，透过率90%（308 nm）。

9）耐辐射光纤 耐辐射光纤即在高能射线作用下光纤传输性能不发生变化或变化很小。光纤材料主要以抗辐照石英玻璃作芯，掺氟石英玻璃作包层。主要用于航天器、核实验基地及放射性实验室的传感测量。

10）辐射敏感光纤 辐射敏光纤是指对辐射更敏感的光纤，具有快速反应和增加空间分辨的能力。用荧光体、塑料和玻璃等发光材料可以制成用于探测X射线、高能粒子及紫外线的光学纤维，是一种功能性传感光纤。

11）液芯光纤 液芯光纤是一种新型结构的光传输元件，它采用液体材料作为芯、聚合物材料作为光学包层和保护层，具有大芯径，大数值孔径、光谱传输范围广、光谱传输效率高、使用寿命长的特点。主要用于紫外光的传输。

12）光子晶体光纤 光子晶体光纤（photon crystal fiber）是基于光子晶体技术发展起来的新一代传输光纤。光子晶体

光纤在外观上和传统的普通单模光纤非常相似，但微观上光子晶体光纤的横截面完全不同。光子晶体光纤的横截面由非常微小的孔阵列组成，类似于晶体中的晶格，这也是光子晶体名称的由来。实际上这些小孔是一些直径为光波长量级的毛细管，平行延伸在光纤中。突出的优点是：①光子晶体光纤可以在很大的频率范围内支持光的单模传输；②光子晶体光纤允许改变纤芯面积，以削弱或加强光纤的非线性效应；③光子晶体光纤可灵活地设计色散和色散斜率，提供宽带色散补偿；④通过结构设计可在同一材质中实现保偏性能传输。

5.2 石英玻璃

石英玻璃已有一百多年的历史，近四十年来发展迅速。作为工业用石英玻璃材料，因其具有优良的性能而被大量采用，特别是在电子、半导体、光导通信、光学仪器、化工、冶金、电光源、照明、原子能、航空航天、激光技术、核工程、仪器制造、国防尖端等诸多领域均获得了广泛的应用。

石英玻璃具有以下特点。

① 石英玻璃是一种高纯材料，普通光学石英玻璃 SiO_2 的含量在99.9%以上，高纯合成石英玻璃 SiO_2 的含量可达到99.999 9%。

② 优良的耐高温性能：熔点大约为1 700～1 800℃，长期使用温度可达1 100℃，短期使用温度可达到1 300℃。

③ 极佳的光谱特性：在紫外、可见、红外波段均具有很高的透过率。

④ 非常低的热膨胀系数，耐热冲击性能优良；石英玻璃的热膨胀系数为 5.5×10^{-7}/℃，现通过掺杂技术可制成零膨胀或负膨胀石英玻璃。

⑤ 良好的化学稳定性：石英玻璃是一种优良的耐化学试剂腐蚀的材料（除HF酸及个别试剂）。

⑥ 极好的电绝缘性能：常温下，对全部频率的介电损失微小，绝缘耐压强度大，是一种优良的电绝缘材料。

由于生产工艺、品种的不同使石英玻璃具有了不同的特性，在具体应用中应根据使用要求选用相应品种的石英玻璃。现从石英玻璃的分类、常见的生产工艺、主要性能、应用领域等方面予以介绍。

5.2.1 石英玻璃分类

1）按透明度石英玻璃分两大类：透明石英玻璃和不透明石英玻璃（乳白石英玻璃）。

透明石英玻璃通常用水晶或 $SiCl_4$ 为原料，采用电熔法或气炼法熔制而成的无气泡或含有少量气泡等散射质点的石英玻璃，呈透明状态。不透明石英玻璃通常用纯净的硅砂为原料，采用电熔、电连熔、碳棒电阻炉或电弧炉熔制而成，该玻璃中含有大量的微小气泡等散射质点，呈不透明或半透明状态。

2）按纯度石英玻璃分三类：高纯石英玻璃、普通石英玻璃和掺杂石英玻璃。

3）按光谱性能可分成四类。

① Ⅰ型（HS） 红外（光学）石英玻璃，其生产工艺是将天然水晶原料置于坩埚在真空或惰性气体中进行电熔成为玻璃，该石英玻璃的纯度主要取决于水晶原料的纯度，其次是坩埚带来的杂质。其特点是OH含量低，可达到5 μg/g以下，光谱性能显示，几乎无 H_2O 吸收峰，红外透过高。

② Ⅱ型（KS） 可见（光学）石英玻璃，其生产工艺是将天然水晶原料采用 H_2、O_2 的燃烧火焰进行熔化。由于不采用坩埚，原料中的部分杂质被蒸发，无污染，所以用同杂质含量的原料生产的该类石英玻璃在纯度上较Ⅰ类高，但因熔化火焰气氛的原因，OH含量比Ⅰ型高，通常在150～300 μg/g，光谱性能显示，2.73 μm处有较大的吸收峰。

③ Ⅲ型（ZS） 紫外（光学）石英玻璃，其生产工艺是采用 $SiCl_4$ 为原料，H_2、O_2 燃烧火焰为热源，使 $SiCl_4$ 高温水解成为合成石英玻璃，由于该过程为分子反应，所以该类石英玻璃杂质含量极低，可达到3 μg/g以下，玻璃的均匀性也非常高，但OH含量却高达1 000～1 400 μg/g，光谱性能显示，2.73 μm处有极大的吸收峰。

④ Ⅳ型（QS） 全光谱石英玻璃，其生产工艺是采用 $SiCl_4$ 为原料，无水 O_2 等离子火焰为热源，使 $SiCl_4$ 高温反应成 SiO_2 的合成石英玻璃，该玻璃的纯度同Ⅲ型，杂质含量极低，可达到3 μg/g以下，玻璃的均匀性也非常高，但与Ⅲ型相比，OH含量却极低，可达到0.5 μg/g以下，光谱性能显示，从紫外到红外各波段无吸收峰，全光谱（0.18～3.5 μm）透过。

5.2.2 常见石英玻璃生产方法

（1）电熔法

以电为能源制造石英玻璃的方法，通常以石墨或钨、钼为发热体在真空或惰性气氛下用水晶或硅石为原料。电熔法有真空常压法、真空加压法、连续熔融法和电弧法等。此法生产的石英玻璃统称为电熔制品。

1）真空常压法 真空下熔融制造石英玻璃的方法。将处理过的纯净水晶或硅石块料装入炉内的石墨坩埚发热体中，通电前先抽真空，然后在真空下通电快速升温熔化，熔成玻璃后恢复常压，若要制成锭材，则此时断电随炉冷却至常温即可；若要生产管、棒，则在高温常压下拉制。此法具有设备简单，原料处理简单，熔制周期短，产量较高的特点。但制品的质量较差，熔化温度高，挥发量大，多用于生产普通透明石英玻璃，档次较低。

2）真空加压法 真空下熔化加压制造石英玻璃的方法。将经过严格处理的水晶或硅石粉料，放入炉内的石墨坩埚发热体中，密闭炉体，通电前先抽真空，真空下通电升温，熔融后充入惰性气体达到一定的压力，几分钟后恢复常压，然后根据需要拉制成管、棒或制成锭材。真空下熔化有利于气泡的排除，加压可将残余的微气泡压缩或溶解，因此可制得质量较高的透明石英玻璃。若将此法制得的石英玻璃锭经处理后，二次加热拉制成石英玻璃棒或管，该工艺简称“电熔二步法”。此类产品气泡少，透明度好，但工艺较复杂，成本较高。因在真空下熔化，该类石英玻璃OH含量极低，透红外光学石英玻璃（HS或JGS3或Ⅰ型）即是此法生产的。

3）连续熔融法（简称“连熔法”） 投料、熔融、拉制成型全部工艺连续化的方法，通常用钨棒或钨网为发热体，钨或钼作坩埚，将水晶或硅石料连续地加入炉内，料在炉内经过预热、熔化。炉内充入 H_2 或He气作保护气体，因这类气体分子小，高温下易扩散渗入玻璃溶液利于气泡的排除而制得透明石英玻璃，熔化好的玻璃液从炉底的出料口或成形器拉制成管和棒。该法的特点是产量大，原料挥发低，机械化程度高。该类石英玻璃的纯度主要取决于原料的纯度，OH含量一般在50～150 μg/g，经过高温真空脱羟，OH含量可大幅度降低，若原料选用的好，OH含量可达到1 μg/g以下。电光源、照明、加热器等用石英玻璃管多属此法生产。

4）电弧熔融法 熔制不透明或半透明石英玻璃的一种方法。将水晶或硅石粉装入电弧炉内，高速旋转炉体，使原料受离心力的作用紧贴炉壁形成空心，由炉体两端或一端插入一对石墨电极，移动炉筒或电极，利用电弧将原料熔化，依靠模具成形。半导体工业用石英玻璃坩埚或石英玻璃钟罩即为此工艺生产。

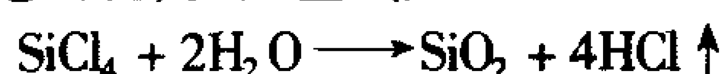
（2）气炼熔融法

该法是制造透明石英玻璃的主要方法之一。以水晶为原料，在气炼车床上或气炼打坨机上通过石英（或金属）喷

灯，用氢氧焰或氧-天然气、氧-乙炔气、氧-煤气等可燃气体加热使原料熔融，熔成的石英玻璃堆积在管状或块状的石英玻璃基体上，随着原料的不断熔化而长大或加长，从而制成气炼石英玻璃管或石英玻璃坨（锭）。石英玻璃坨（锭）经冷加工处理后，在电阻炉或中频炉中二次加热熔拉可制成各种规格的石英玻璃棒或管，此工艺简称“气炼二步法”。此法在熔制过程中玻璃不与耐火材料接触，产品的纯度高，气泡少，无波纹，质量容易控制。该类石英玻璃的纯度主要取决于原料的纯度，因熔制气氛的原因，OH 含量较高，一般在 100 ~ 300 μg/g 的范围内，透可见光学石英玻璃（KS 或 JGS2 或 II 型）即是此法生产的。

（3）化学气相沉积法

利用高温下气相化学反应和沉积制取高纯石英玻璃的工艺。采用 $SiCl_4$ 为原料，$SiCl_4$ 置于放在恒温水槽的鼓泡料瓶中，氢气作为鼓泡载流气体，$SiCl_4$ 蒸气由载流气体输入石英喷灯，在氢氧焰中高温水解生成 SiO_2 蒸气或无定形 SiO_2 沉积在气炼车床或打坨机旋转的石英玻璃基体上，并逐渐长大成石英玻璃坨（锭）。反应式如下



$$SiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4HCl\uparrow$$

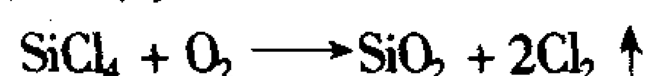
此工艺的特点是制得的石英玻璃纯度高，杂质含量可达到 3 μg/g 以下，光学均匀性好，但因熔制气氛的原因，生产的石英玻璃 OH 含量极高，通常在 1 000 ~ 1 400 μg/g 之间，透紫外光学石英玻璃（ZS 或 JGS1 或 III 型石英玻璃）即是此法生产。

（4）等离子熔融法

以高频等离子炬作为热源制造石英玻璃的方法。采用 25 ~ 100 kW、4 MHz 的高频发生器在金属线圈内产生强电磁场，发生器内放入石英管作为灯炬，管内以不同的方向和流速通入引燃和操作用的氩气、氮气和氧气，在离子化气体中产生电流，因感应加热产生等离子体，中心温度极高，可达 20 000℃，等离子体火焰出口端温度约为 1 800℃，出口附近设置一个能旋转和下降的石英玻璃基体，原料在基体上熔化沉积成石英玻璃。根据使用原料的不同，目前国内外有两种生产工艺。

1）水晶原料等离子熔融工艺　所采用的原料为经处理的水晶或硅石，水晶或硅石沉积在基体上而成，该工艺生产的石英玻璃纯度主要取决于原料的纯度，其次取决于所通入气体的纯度。

2）$SiCl_4$ 等离子熔融工艺　$SiCl_4$ 为原料，氧气为载流气体，通过气相反应，形成的 SiO_2 沉积在基体上，该工艺生产的石英玻璃纯度极高。



$$SiCl_4 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2Cl_2\uparrow$$

等离子熔融法因熔制气氛的特点，石英玻璃中的 OH 含量极低，通常在 5 μg/g 以下，该工艺 OH 含量的高低主要取决于所通入气体及载流气体的纯度（含水量），若气体纯度保证的话，OH 含量可达到 1 μg/g 以下。因此该类石英玻璃在光谱曲线上显示，从 0.18 ~ 3.5 μm 无水的吸收峰。上述所提的透全谱光学石英玻璃（QS 型或 IV 型）即是此法生产。

除上述几种常见石英玻璃生产方法外，还有下列几种方法，稍作介绍，供参考。

（5）无氢火焰熔融法

一种制造无羟基石英玻璃的方法，通常采用 $CO-O_2$ 等不含氢组分的可燃气体作为热源，但一般此类火焰热量不足，需用电辅助加热，因熔制过程无氢，所以该类石英玻璃 OH 含量低，玻璃的纯度主要取决于原料的纯度。

（6）激光熔融法

用激光作为热源加热熔制石英玻璃的一种方法，采用适宜波长的激光，可使激光达到足以熔制石英玻璃的温度，此法不会带来任何的污染，纯度高（取决于原料的纯度，OH 含量低。

（7）碳棒电阻炉熔融法

以石英砂为原料，单根或多根石墨作发热体，熔制不透明石英玻璃的一种方法，分单棒法和多棒法。电阻炉的直径由石墨棒的直径和石英砂的导热系数决定的，熔化的玻璃厚度由石墨棒的直径和所加功率决定，在石墨棒两端通电后，温度迅速升高，当达到 1 700 ~ 1 800℃时，石墨棒周围的石英砂开始熔化成石英玻璃，停电后立即拔出石墨棒，然后根据欲制产品，采用模具和压缩气体压制成形。

（8）组合熔融法

一种制造大块石英玻璃的方法，首先采用真空电熔熔融成透明石英玻璃块，并把石英玻璃块加工成规定形状，然后把加工好的玻璃块组成一整体置于窑炉中，加热到一定温度并保温一定时间使块状石英玻璃的结合面熔结在一起，此法可制取大块石英玻璃毛坯。

5.2.3　石英玻璃性能

石英玻璃的性能由其制备方法及其辅助后加工工艺决定，尽管石英玻璃的化学组成几乎相同（单一组分二氧化硅），但各工艺生产的石英玻璃性能各有其特点。现将石英玻璃的主要性能简介如下。

（1）力学性能

1）石英玻璃的密度　光学透明石英玻璃的密度一般为 2.20 ~ 2.21 g/cm³，不透明石英玻璃密度稍小，约为 2.02 ~ 2.10 g/cm³。测定石英玻璃的密度通常用流体称量法或比重计测定法。

① 流体称量法　这种方法不精确但可快速测定，样品不需要破碎。

用流体称量法需要分析天平、0.05 ~ 0.01 mm 的细金属丝、300 ~ 400 mL 的烧杯、分度为 1℃刻度至 100℃的的温度计，可用蒸馏水、二甲苯或甲苯作操作的液体。

将质量为 10 ~ 15 g 的石英玻璃样品用细金属丝挂在分析天平的左挂钩上，以 0.000 2 g 的精度在空气中第一次称量；将预先装有操作液体的烧杯放至托架上，小心地向液体中添加需称量的样品，然后再次称液体中样品的质量，第二次称量样品与烧杯壁无关，要求样品在液体中表面无空气气泡。为计算在液体中密度变化的修正值，用温度计测试在测定过程该液体的温度。

按下式计算密度

$$d = W_1 K / (W_1 - W_2) \tag{5.3-7}$$

式中，d 为石英玻璃的密度，g/cm³；W_1 为在空气中样品的质量，g；W_2 为在液体中样品的质量，g；K 为在实验的温度下液体的密度，g/cm³。

② 比重测定法　此法测量的准确性高达 ±0.000 2 g/cm³。

石英玻璃样品中可能含有一定量的微气泡，这对密度的数值影响较大，采用粉末测定可消除微气泡的影响。测定需要：分析天平、恒温器、玛瑙研钵、蒸发器、比重计、温度计、甲苯或二甲苯、分样筛。研碎并经分样筛筛选后的样品在恒温器中干燥后保存在干燥器的称量瓶中。测定比重器的固定质量 W，在其中放人样品进行第二次称量 W_1；将装有样品的比重计用甲苯装到标志线，并在蒸发器中沸腾 30 min 直到空气完全排除，将比重计在恒温器中冷却，待分析天平与比重计的温度平衡时进行第三次称量 W_3（包括样品、甲苯和比重计的质量）

按下式计算石英玻璃的密度

$$d = (W_1 - W) K / (W_3 + W_1 - W - W_2) \tag{5.3-8}$$

式中，K 为实验温度下甲苯的密度，g/cm³；W_2 为盛有甲苯

的比重计的质量，g。

2）石英玻璃的抗压强度　石英玻璃的抗压强度根据测试方法的不同结果也不同，块、棒状的抗压强度一般在650～1 900 MPa，而对片状石英玻璃就大幅度降低，约为50～200 MPa。石英玻璃的抗压强度与玻璃中的杂质含量有关，并且与熔融时采用的工艺、及样品的加工精度有关。通常用万能压力机测试石英玻璃的抗压强度。用立方试样或玻璃棒做样品，样品的表面应严格地对称，并需精磨；加压需均匀，样品数量应不少于10个。

抗压强度计算公式为 $P=F/S$　(5.3-9)

式中，P 为抗压强度，MPa；F 为破坏时的压力，N；S 为横截面的面积，m^2。

3）石英玻璃的抗拉强度　石英玻璃抗拉强度受拉伸的形式及样品的形状影响较大，其值比抗压强度小25倍，仅为40～70 MPa。石英玻璃的拉伸强度随温度的提高而增强。其测试结果取决于样品的表面状态及荷载的时间。荷载越小，拉伸的过程越长。拉伸裂纹的发展速度取决于荷载的大小、温度和介质的活性，石英玻璃对潮湿的作用特别敏感。拉伸裂纹通常从玻璃的表面开始，这不同于金属和塑料拉伸中体积方面的同样破坏。

测试时采用长度50～60 mm、直径为5～6 mm的石英棒作样品。拉伸试验中，样品两端与夹具需经特别的处理，为确保测试结果的准确性，应进行不少于10次的重复测试。

石英玻璃棒、块材抗拉强度一般采用拉力机拉伸测试，计算公式为

$$P=F/S \qquad (5.3\text{-}10)$$

式中，P 为抗拉强度，MPa；F 为破坏时的拉力，N；S 为横截面的面积，m^2。

石英玻璃管材的耐内压力（爆破压力）实际就是测其抗拉强度。测试方法是给密闭的石英玻璃管内施加压力（油压或气压）。计算公式为

$$P=P_1R/T \qquad (5.3\text{-}11)$$

式中，P 为抗内压强度，MPa；P_1 为破坏时的工作压力，MPa，R 为石英玻璃管内径，mm；T 为石英玻璃管壁厚，mm。

4）石英玻璃的抗弯强度　透明石英玻璃的抗弯强度一般在60～70 MPa之间，样品的形式和表面状态对测试结果影响较大，通常采用万能压力测试仪测试。样品可采用石英玻璃棒或片。棒材和片材抗弯强度的计算公式如下

棒材抗弯强度 $P=8F_1L/D^3$　(5.3-12)

片材抗弯强度 $P=3F_1L/AB^2$　(5.3-13)

式中，P 为抗弯强度，MPa；F_1 为极限荷载力，N；L 为支点间的距离，m；D 为棒材的直径，m；A 为片材的宽度，m；B 为片材的厚度，m。

5）石英玻璃的弹性模量　在荷载的作用下，固体产生变形，这种变形可能是弹性的，即在荷载作用停止后变形消失，用弹性模量衡量这一变形，透明石英玻璃的弹性模量一般在7 100～7 400 MPa之间。

按下式计算石英玻璃的弹性模量

$$M=WL^3/4hA^3B\ (\text{MPa}) \qquad (5.3\text{-}14)$$

式中，W 为荷载的质量，kg；L 为测试样品的跨距，mm；h 为样品挠度的指示值，mm；B 为样品的厚度，mm；A 为样品的宽度，mm。

6）石英玻璃的硬度　透明石英玻璃的莫氏硬度一般在5.5～6.5之间。

7）石英玻璃的泊松比　透明石英玻璃的泊松比一般在0.14～0.17之间。

8）石英玻璃的剪切模量　透明石英玻璃的剪切模量一般在 3.1×10^4～3.2×10^4 MPa之间。

（2）热学性能

1）热膨胀系数　加热时石英玻璃的膨胀在实际应用时有很重要的作用。石英玻璃的特点是在-200～1 000℃线性热膨胀系数 α 变化很小（见表5.3-92）。常用重量温度计来测量石英玻璃的体积膨胀系数 β，线性膨胀系数可按照近似的 $\alpha=\beta/3$ 来计算。

表5.3-92　透明石英玻璃在-200～1 000℃的线胀系数

温度/℃	$\alpha/10^{-7}K^{-1}$	温度/℃	$\alpha/10^{-7}K^{-1}$
-200	-9.2	200	5.68
-150	-4.2	300	6.12
-100	-1.0	400	5.67
-50	2.1	500	5.40
0	3.9	600	5.04
50	4.8	800	4.65
100	5.15	1 000	4.26

石英玻璃通过掺杂技术制备的掺杂石英玻璃可以使石英玻璃作到零膨胀或负膨胀。

2）热稳定性　石英玻璃的热稳定性是指其无破坏地承受温度急变的能力，通常用温度表示。玻璃的快速冷却比快速加热较易遭到破坏，这是在热冲击下发生在玻璃中应力的性质决定的，通常玻璃对压缩具有足够的抵抗力，因此在温度升高时玻璃表面承受压应力，对温度的变化不敏感；但在急剧冷却时，情况则相反，此时的表面承受拉应力，玻璃对拉应力敏感。石英玻璃的热稳定性是它的主要质量指标，碱金属和碱土金属氧化物和其他缺陷的存在（非熔化、析晶等）都会明显降低石英玻璃制品的耐热性。

一般情况下普通玻璃的热稳定性在90～250℃之间，而石英玻璃数值在800～1 000℃之间。即将测试样品从800～1 000℃的高温迅速放入20℃的水中数次玻璃不炸裂。

3）石英玻璃的比热容（c）　加热单位物质使其温度升高1℃所需的热量，通常用铜的、水的或真空的量热器来测量石英玻璃的热容量。公式为

$$c=\Delta Q/\Delta T \qquad (5.3\text{-}15)$$

式中，ΔQ 在温度改变 ΔT 条件下石英玻璃样品吸收或放出的热量。

透明石英玻璃的热容数值如表5.3-93。

表5.3-93　透明石英玻璃的热容数值

温度/℃	c/J·(kg·K)$^{-1}$	温度/℃	c/J·(kg·K)$^{-1}$
-250	32	400	1 084
-200	180	600	1 146
-100	470	800	1 192
-50	590	1 000	1 217
0	690	1 200	1 263
50	770	1 400	1 367
100	838	1 600	1 442
200	946	1 700	1 467

平均热容 G_m 是指样品对一定的随意选择的起始温度的热量变化。通常比上述真实的比热容偏小约10%。

4）石英玻璃热传导率　各类石英玻璃的热传导率差异比较小，不透明石英玻璃的热传导率比透明石英玻璃的热传导率低1%，热传导率是温度的函数，温度高热传导率大。在0℃下石英玻璃的热传导率为1.33 W·(m·K)$^{-1}$，在100 ℃

下是 1.53 W·(m·K)$^{-1}$。石英玻璃在不同温度下的热传导率如表 5.3-94。

表 5.3-94 石英玻璃热传导率

温度/℃	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	温度/℃	热导率/W·(m·K)$^{-1}$
20	1.38	600	2.02
100	1.53	800	2.14
200	1.64	1 000	2.28
400	1.86	1 200	2.42

5) 石英玻璃的黏度　石英玻璃的黏度受 OH 含量和杂质含量的影响较大，随 OH 含量的增加，黏度降低，在四类透明光学石英玻璃中以 I、IV 类高温黏度大，II 类居中（比 I、IV 类低 20℃左右），III 类最低（比 I、IV 类低 100℃左右）。杂质对石英玻璃的黏度也有影响，随着碱金属离子的增加，石英玻璃的黏度降低。黏度通常用 lgη 表示，单位为“P”。各种石英玻璃平衡黏度经验计算公式如下。

对Ⅰ、Ⅳ类（电熔及等离子熔融）石英玻璃（OH 含量 3 μg/g）

$$\lg\eta=(3.73\times10^4/T)-12.5$$

对Ⅱ类（气炼熔融）石英玻璃（OH 含量 300～400 μg/g）

$$\lg\eta=(2.86\times10^4/T)-7.7$$

对Ⅲ类（$SiCl_4$ 合成）石英玻璃（OH 含量 1 200 μg/g）

$$\lg\eta=(2.67\times10^4/T)-6.7$$

上述经验公式仅供参考，lg η 值与组成（杂质）有关，即使是同一熔制工艺生产的石英玻璃，因杂质含量的差别，所测得 lg η 值也不相同，这就是各国报道的数据差别的原因。

6) 石英玻璃软化点（soft point）T_f　相应于石英玻璃黏度为 $10^{7.6}$ P 时的温度，又称软化温度，此温度大致相应于操作温度的下限。

对不同工艺生产的石英玻璃因杂质及 OH 含量的不同，此温度有所不同，一般纯度越高、OH 含量越低，T_f 越高。一般在 1 600～1 700℃之间，就光学石英玻璃而言：$T_{fIII}<T_{fII}<T_{fI}\leqslant T_{fIV}$。

7) 石英玻璃的应变点（strain point）T_S　相应于石英玻璃黏度为 $10^{14.5}$ P 时的温度，此温度实际上是加热石英玻璃时内应力开始消除时的温度，是确定退火下限温度的依据。

对不同工艺生产的石英玻璃因杂质及 OH 含量的不同，此温度有所不同，如：

英国电熔水晶石英玻璃为 1 108℃；
英国气练水晶石英玻璃为 1 015℃；
德国水晶熔制石英玻璃为 1 075℃ ± 25℃；
英国四氯化硅合成石英玻璃为 987℃；
德国四氯化硅合成石英玻璃为 1 025℃ ± 25℃

一般纯度越高、OH 含量越低，T_S 越高。在 1 070～1 120℃之间，就光学石英玻璃而言：$T_{SIII}<T_{SII}<T_{SI}\leqslant T_{SIV}$。

8) 石英玻璃的转变点（退火点）（transformation point）（T_g）　相应于石英玻璃黏度为 10^{13} P 时的温度，在此温度下石英玻璃的折射率、比热容、热膨胀系数等发生突变，玻璃的结构也发生变化，高于此温度玻璃进入黏滞状态，而低于此温度玻璃处于脆性状态，T_g 温度也相应于退火上限温度。

对不同工艺生产的石英玻璃因杂质及 OH 含量的不同，此温度有所不同，如：

英国电熔水晶石英玻璃为 1 190℃；
英国气练水晶石英玻璃为 1 108℃；
德国水晶熔制石英玻璃为 1 180℃ ± 25℃；
英国四氯化硅合成石英玻璃为 1 082℃；
德国四氯化硅合成石英玻璃为 1 120℃ ± 25℃

一般纯度越高、OH 含量越低，T_g 越高。在 1 180～1 250℃之间，就光学石英玻璃而言：$T_{gIII}<T_{gII}<T_{gI}\leqslant T_{gIV}$。

9) 石英玻璃的析晶　石英玻璃的析晶性能决定了石英玻璃的高温使用寿命，是石英玻璃重要的热性能之一。即使质量再优良的石英玻璃在 1 250℃以上长期使用，也会发生失透现象，即 SiO_2 变成结晶相即析晶。

美国的实验表明，自由表面是方石英结晶晶核形成的主要原因，晶核的形成是由表面杂质引起的。晶核形成后，氧促使晶体进一步增长，在 1 100～1 700℃之间，析晶速度比较快，析晶产物是 β－方石英，它和石英玻璃的膨胀系数不同，于是出现网状结构，在冷却到 250℃时，石英玻璃仍然透明。低于此温度时 β－方石英转变成不透明的白色 α－方石英，α－方石英的粒度比 β－方石英小。如果将 α－方石英重新加热到 α－β方石英的转变温度，又转变成 β－方石英，但因冷却时已形成了许多裂纹，β－方石英就不再透明了。

英国的研究认为，石英玻璃是二氧化硅亚稳定相，在 1 000℃下长时间加热就会产生结晶相，结晶主要从表面开始，表面局部的碱离子会降低石英玻璃的黏度促进析晶。开始生成 β－方石英，其热膨胀系数及密度同石英玻璃相近，所以当石英玻璃仍保持在高温时，即使出现析晶，因体积变化不大，石英玻璃仍可处于满意的工作状态。当温度达到大约 800 ℃时，由于积少成多，积小成大，于是出现微细的网状裂纹。在冷却到 250～275 ℃时 β－方石英转变成不透明的白色 α－方石英，失透区碎裂。也有人认为，从动力学的观点看，在低于 1 710℃以下，低于方石英的熔点时，石英玻璃是不稳定的。在 1 000℃以上长时间加热，电熔石英玻璃可能从内部也可能从表面晶核开始形成方石英。在1 350～1 620℃之间，结晶速度和时间成直线关系。在 1 350℃下结晶速度为 6.5×10^{-4} μm/min；在 1 620℃下结晶速度为 9.0×10^{-2} μm/min。

石英玻璃的杂质含量、OH 含量、表面状态、使用气氛和加热的材质等是造成石英玻璃析晶（使玻璃转变成方石英）的主要原因。析晶是一个以杂质或不完善的表面为中心并不断蔓延的核化过程，所以石英玻璃的表面状态很重要。水包括结构水（Si—OH）会加速析晶，OH 在高温下以水蒸气的形式挥发出来，破坏了石英玻璃网络，暴露出新的表面，加速析晶。气炼石英玻璃的 OH 含量比合成石英玻璃的 OH 含量低得多，所以在同样温度下析晶少。因此在实际使用中应根据具体情况对石英玻璃进行合理的选材、必要的表面处理、优化使用气氛。

(3) 电学性能

石英玻璃是较好的电绝缘材料，随温度的升高导电性增加不明显，但不同工艺类型的石英玻璃，因金属杂质和 OH 含量的差异，电绝缘性能稍有差别。通常透明石英玻璃的几个电学性能参数如下。

1) 电阻率　电阻率是温度的函数，一般情况下，随着温度的升高，石英玻璃的电阻率降低，在 20～1 200℃之间，石英玻璃电阻率的变化范围在 10^{19}～10^4 之间，见表 5.3-95。

另外石英玻璃的电阻率随玻璃中碱金属氧化物含量的提高而显著降低。

2) 介电常数（ε）　用电解质板为介质制成的电容器的电容量与放在空处无板的电容器的电容量的比率来表示电解质的介电常数（ε）。介电常数（ε）与材料的组成有很大的关系，普通玻璃的介电常数为 6.8～8，空气为 1，水为 81，20℃、1 MHz 时，石英玻璃一般在 3.5～3.81 之间。玻璃中碱金属氧化物含量的增加，此数值将会显著提高。

表 5.3-95　不同温度下石英玻璃电阻率数值

温度/℃	电阻率/Ω·cm	温度/℃	电阻率/Ω·cm
20	1.8×10^{19}	400	1.3×10^{9}
100	1.0×10^{18}	600	$6-63\times10^{7}$
200	5×10^{12}	800	1.6×10^{6}
300	2×10^{11}	1 000	$2.5-10\times10^{5}$
350	7×10^{19}	1 200	$3.2-50\times10^{4}$

3）介质损耗系数（$\tan\delta$）　在温度升高时，电解质中加上交变电压会出现能量的损耗。可变电流经过电解质，部分电能转变成热能叫作介电损耗。介电损耗用损耗角的正切（$\tan\delta$）来表示，石英玻璃具有很小的介电损耗，对同类型石英玻璃其值的大小取决于温度和交流电的频率。20℃时 $\tan\delta$ 与频率的关系如表 5.3-96。

表 5.3-96　20℃时 $\tan\delta$ 与频率的关系

电流频率/Hz	$\tan\delta$
4.5×10^{8}	3.0×10^{-4}
3.0×10^{9}	2.5×10^{-4}
1.0×10^{10}	5.0×10^{-4}

4）绝缘强度（击穿电压）　单位厚度石英玻璃耐电位破坏的能力成为石英玻璃的绝缘强度（击穿电压）。20℃、1 MHz时，石英玻璃的绝缘强度（击穿电压）约为 3×10^{7} ~ 7×10^{7} V/m，为普通玻璃的 20 倍。

石英玻璃在高温、高压和高频下仍能保持很高的绝缘强度和电阻且几乎没有损耗，所以石英玻璃是优良的绝缘材料。

（4）化学性能（化学稳定性）

石英玻璃具有良好的化学稳定性，是优良的耐酸碱盐侵蚀的材料之一，在正常条件下，实际上它不与酸及其溶液发生作用（除氢氟酸 HF 和磷酸的溶液之外）；水仅在高温高压下微侵蚀石英玻璃，石英玻璃耐碱和盐的侵蚀能力较耐酸能力稍差，随温度的升高侵蚀速度加快。现简单介绍溶液、固体、气体对石英玻璃的侵蚀情况。

1）溶液

① 酸溶液　任何浓度的酸溶液，直至这些溶液达到沸点，对石英玻璃的侵蚀都很小，例外的是氢氟酸，氢氟酸在任何温度下均可侵蚀石英玻璃，且随温度和压力的提高，腐蚀速度加快，它按以下反应式分解石英玻璃



$$SiO_2 + 6HF \longrightarrow H_2SiF_6 \longrightarrow 2HF + SiF_4\uparrow$$

磷酸在 150℃以上也可侵蚀石英玻璃，在沸点时，80%的磷酸对石英玻璃的侵蚀达到最大，但较碱、氢氟酸慢。

硫酸、硝酸、盐酸等矿物酸对石英玻璃的侵蚀是很小的，且在室温下，矿物酸对石英玻璃的侵蚀随时间的延长而下降。

有机酸和溶液对石英玻璃的侵蚀极小。

几种典型酸侵蚀石英玻璃的损耗量见表 5.3-97。

② 碱溶液、盐溶液　石英玻璃不耐碱和碱式盐的侵蚀，因为在受到这些物质作用时，会生成可溶性的碱金属硅酸盐，从而使石英玻璃的结构遭到破坏，所以碱对石英玻璃的侵蚀比酸大，透明石英玻璃经热碱液、碱式盐侵蚀的损耗量见表 5.3-98。

碱土金属的盐溶液对石英玻璃的侵蚀是很小的。

表 5.3-97　几种典型酸侵蚀石英玻璃的损耗量

酸	处理时间/h	处理温度/℃	损耗量/g·m²
氢氟酸（40%）	1	20	1.16
氢氟酸（48%）	1	100	30 ~ 70
硫酸(相对密度 1.84)	24	205	0.06
硝酸(相对密度 1.40)	24	115	0.11
盐酸(相对密度 1.19)	24	66	0.14
磷酸（80%）	15	200℃以下	0
磷酸（80%）	15	300	58
磷酸（80%）	15	400	73
磷酸（80%）	15	500	79
磷酸（80%）	15	600	113
磷酸（80%）	15	700	230
醋酸（70%）	24	108	0.02
草酸（30%）	24	108	0.01

表 5.3-98　透明石英玻璃经热碱液、碱式盐侵蚀的损耗量

溶液	处理时间/h	处理温度/℃	损耗量/g·m⁻²
NaOH（1%）	2	101	1.66
KOH（1%）	2	98	0.68
NH_4OH（25%）	2	65	0.09
NaCl（10%）	2	102	0.14
CaCl（20%）	2	103	0.06
$NaCO_3$（10%）	2	102	1.20
$CuSO_4$（10%）	24	102	0.29

③ 水　水对石英玻璃有溶解性的侵蚀作用。在常压和 100℃以下，各种石英玻璃在水中的溶解度小于 0.001 g/（m^2·h）。在高温、高压下溶解度增加，在温度 200 ~ 400℃，压力在 1 ~ 30 MPa 下，透明石英玻璃在水中的溶解性可用下式计算

$$\lg L = 21\lg D - 2\,679/T + 4.972 \qquad (5.3\text{-}16)$$

式中，L 为溶解度，是每公斤水溶解石英玻璃的质量，g；D 为气相密度；T 为绝对温度。

综上，同种环境下石英玻璃化学稳定性由弱到强顺序如下：

耐 HF 酸 < 耐强碱 < 耐碱性氧化物 < 耐碱性盐 < 磷酸（或 P_2O_5）< 耐中性盐 < 耐水 < 耐酸矿物 < 耐弱酸或有机酸

不同类型石英玻璃，因杂质含量和 OH 含量的不同，化学稳定性也不同，就耐酸性而言，化学稳定性由弱到强顺序为：

$SiCl_4$ 合成石英玻璃 < 水晶原料气炼石英玻璃 < 水晶原料电熔石英玻璃 < 水晶原料等离子熔石英玻璃 < $SiCl_4$ 等离子熔石英玻璃。

2）固体物质　大多数中性物质或酸性物质在低于 1 000℃或在其沸点下不和石英玻璃发生任何反应；碱性物质或分解后生成碱的物质一定会和石英玻璃发生反应，或促使石英玻璃析晶，或形成硅酸盐的络合物。各种金属、非金属、氧化物等固体物质对石英玻璃的影响情况见表 5.3-99。

表 5.3-99 固体物质与石英玻璃的反应

物质	符号	反应条件	物质	符号	反应条件
Ag	☆		Mo	☆	
Al	★	700～800℃迅速反应	Na	☆	仅在气态反应
Au	☆		P	▲	
Br	☆		Pb	☆	
C	★	仅在 1 500℃以上	Pt	☆	
Ca	★	仅在 600℃以上	S	★	1 000℃以上弱反应
Cd	☆		Si	△	
Ce	★	仅在 800℃以上	Sn	☆	
Cl	☆		Ti	☆	
F	▲	仅在湿态	W	☆	
Hg	☆		Zn	☆	
Li	▲	仅在 250℃以上	Al_2O_3	★	仅在 1 200℃以上
Mn	☆		BaO	★	仅在 900℃以上
CaO	★	仅在 1 000℃以上	NaCl	△	
CuO	★	仅在 950℃以上	偏磷酸钠	▲	
Fe_2O_3	★	仅在 950℃以上	聚磷酸钠	▲	
MgO	★	仅在 950℃以上	Na_2SO_4	☆	
PbO	△		硝酸盐	△	
ZnO	★	仅在 800℃以上	$ZnCl_2$	△	
$BaSO_4$	★	仅在 700℃以上	磷酸锌	★	仅在 1 000℃以上
硼酸盐	△		硅酸锌	★	仅在 1 000℃以上
BCl_3	★	仅在 900℃以上	碱式氧化物	★	仅在 800℃以上
KCl	△		钨酸钠	▲	
KF	△		氯铂酸铵	★	仅在 900℃以上

注：☆表示物质与石英玻璃不发生反应；★表示物质与石英玻璃仅在标明的温度以上起反应；△表示物质的熔化物与石英玻璃起反应；▲表示物质与石英玻璃起反应。

3）气体和蒸气　石英玻璃与气体或蒸气是否发生反应的情况如表 5.3-100。

表 5.3-100 气体或蒸气与石英玻璃的反应

物质	符号	反应条件	物质	符号	反应条件
BCl_3	★	仅在 900℃以上轻微反应	H_2O_2	☆	
CO	☆		H_2S	★	仅在 1 000℃以上轻微反应
Cl_2	☆		N_2	☆	
F	★	潮湿时	$SiCl_4$	★	高温反应放出$(SiCl_3)_2O$
H_2	★	仅在 1 000℃以上轻微反应	SO_2	☆	
HCl	☆		SO_3	☆	

注：☆表示物质与石英玻璃不发生反应；★表示物质与石英玻璃仅在标明的温度以上起反应。

（5）光学性能

1）光谱曲线　优良的光透过率是石英玻璃有别于其他材料的显著特征。透过率 D 是指光线通过玻璃前后测得的光强度之比，包括玻璃板两个面的反射损失 R，净透过率 T 是指不考虑玻璃表面的内部透光性能。计算公式如下

$$D = (1-R)^2 \times 10^{-kd} \tag{5.3-17}$$

$$R = (n-1)^2/(n+2)\ 2 \tag{5.3-18}$$

$$T = 10^{-kd} \tag{5.3-19}$$

式中，n 为折射率；k 为吸光系数；d 为玻璃片的厚度。

透明光学石英玻璃通光波长范围宽，透过率高，但不同工艺生产的不同类型石英玻璃，因杂质和缺陷存在着差异，反映在光谱曲线上，透过率也存在明显的差异。

从光谱曲线（图 5.3-40）可以看出：

① Ⅰ、Ⅱ类型石英玻璃在 0.24 μm 呈现吸收带，用光刺激这一吸收带，可观察到 0.28 μm 和 0.39 μm 的荧光带，这主要是玻璃结构中存在的氧缺陷引起的，若将该类玻璃在空气中加热到 1 000～1 100℃并保持一定时间后，0.24 μm 吸收带可消失；相反若在氢气中加热，该吸收带又可出现。如图 5.3-41、图 5.3-42 所示。

② Ⅲ、Ⅳ类型石英玻璃不存在 0.24 μm 吸收带，因而不发荧光。

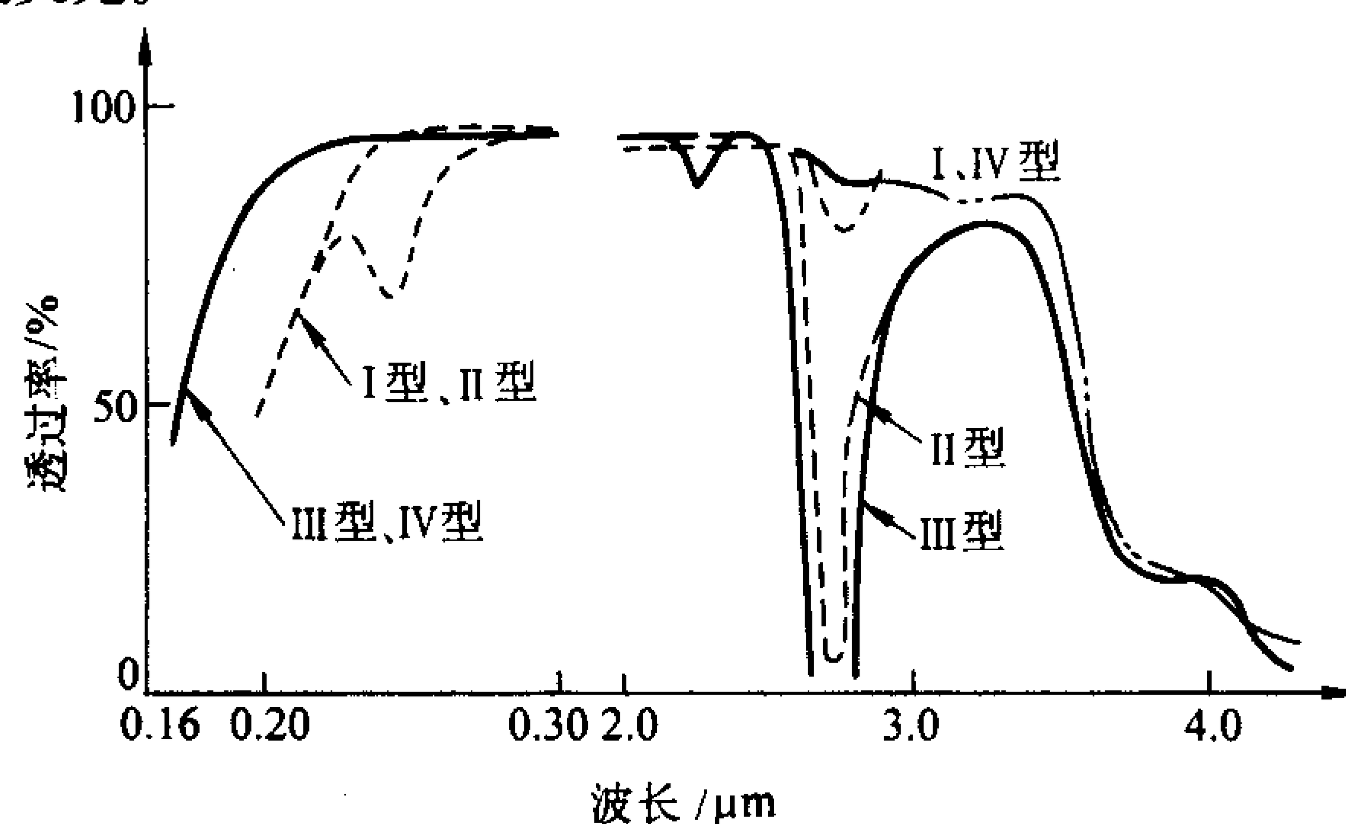


图 5.3-40 Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ四类光学石英玻璃的透过率曲线
（样品厚度：10 mm）
----为Ⅰ型光学石英玻璃（HS/JGS3）
—·—为Ⅱ型光学石英玻璃（KS/JGS2）
——为Ⅲ型光学石英玻璃（ZS/JGS1）
—··—为Ⅳ型光学石英玻璃

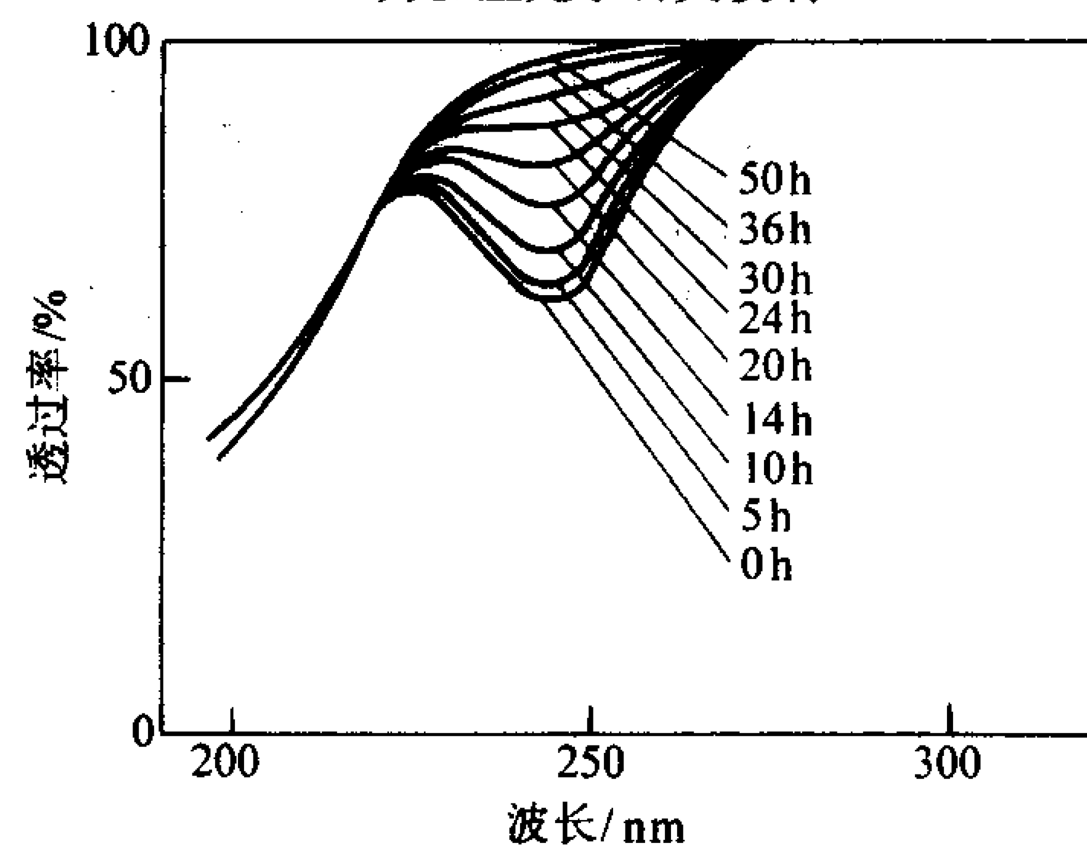


图 5.3-41 Ⅰ、Ⅱ类型石英玻璃在空气中加热时 0.24 μm 处吸收带的变化（样品厚度：1.4 mm）

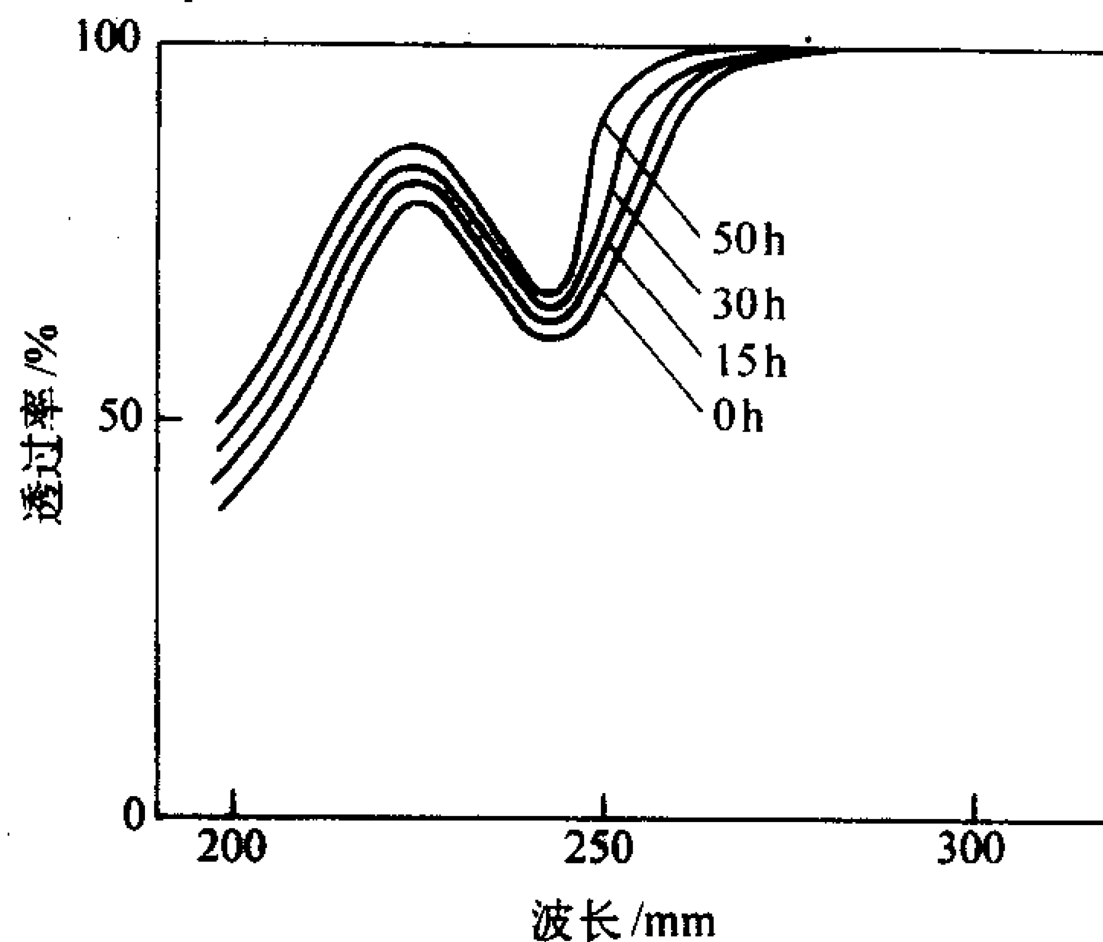


图 5.3-42 Ⅰ、Ⅱ类型石英玻璃在氢气中加热时 0.24μm 处吸收带的变化（样品厚度：1.4 mm）

③ 在长波长 2.73 μm 处，存在 OH 强吸收峰，2.2 μm、2.4 μm 存在 OH 弱吸收峰，石英玻璃中 OH 含量的高低决定该吸收峰值的高低，Ⅰ、Ⅳ类因 OH 含量低，OH 吸收少；Ⅱ、Ⅲ类 OH 含量高，OH 吸收强，尤以Ⅲ类为明显。

2) 石英玻璃折射率　石英玻璃的折射率取决于它们的化学组成、热历史、光的波长和外部条件，玻璃的密度越大折射率就越大。

① 折射率与波长　表 5.3-101 列出了不同波长下透明石英玻璃折射率的数值（不同类型的石英玻璃，其值稍有不同，但差别甚小）。

表 5.3-101　不同波长下石英玻璃的折射率

波长/μm	折射率	波长/μm	折射率	波长/μm	折射率	波长/μm	折射率
0.170	1.615	0.590	1.459	1.200	1.448	2.400	1.432
0.185	1.575	0.656	1.457	1.300	1.447	2.500	1.430
0.200	1.550	0.700	1.456	1.400	1.448	2.600	1.428
0.214	1.534	0.766	1.541	1.500	1.445	2.700	1.426
0.254	1.505	0.800	1.454	1.600	1.444	2.800	1.424
0.280	1.494	0.863	1.452	1.700	1.442	2.900	1.422
0.312	1.487	0.900	1.452	1.800	1.441	3.000	1.420
0.365	1.475	0.950	1.452	1.900	1.440	3.100	1.417
0.405	1.470	1.000	1.451	2.000	1.438	3.200	1.415
0.434	1.467	1.050	1.450	2.100	1.437	3.300	1.412
0.486	1.465	1.100	1.449	2.200	1.435	3.400	1.410
0.546	1.460	1.150	1.449	2.300	1.434	3.500	1.406

从表 5.3-101 可见，石英玻璃折射率随波长的增加而减小，这是光线进入石英玻璃后受到色散作用的结果。光的色散作用以对不同波长折射率的差值确定，平均色散作用以对 0.486 μm 和 0.656 μm 的折射率 N_F 和 N_C 的差值测量，为与其他光学玻璃对比，在此引入阿贝数 V_D、主色散数（N_F-N_C），公式为

$$V_D=(N_D-1)/(N_F-N_C) \qquad (5.3\text{-}20)$$

式中，N_D 为对应于 0.588 μm 处的折射率。

表 5.3-102 列出了Ⅱ、Ⅲ类石英玻璃的 N_F、N_C、V_D 和（N_F-N_C）

表 5.3-102　Ⅱ、Ⅲ类石英玻璃的 N_F、N_C、V_D 和（N_F-N_C）

项目	Ⅱ型（KS、JGS2）	Ⅲ型（ZS、JGS1）
N_D（He，587.65 nm）	1.458 57	1.458 47
N_F（H，486.13 nm）	1.244 63	1.463 14
N_C（H，656.27 nm）	1.456 46	1.456 37
$V_D=(N_D-1)/(N_F-N_C)$	67.6±0.5	67.7±0.5
N_F-N_C	0.006 78	0.006 77

可见不同工艺类型石英玻璃差别甚小。

② 折射率与温度　石英玻璃折射率与温度存在一定的依赖性，在不引起应力的情况下，温度每升高 1℃，折射率的变化量称为折射率的温度系数。它是由于温度升高时，密度的变化和分子极化率的变化引起的。温度升高使密度减小，折射率下降；同时又使极化率增大，折射率增加。有关石英玻璃温度系数尚未见系统的测试报告，英国列出了 20℃下，折射率的温度系数（见表 5.3-103），作花济夫在"玻璃手册"中给出了Ⅱ型石英玻璃折射率与温度的依赖关系，并指出其折射率的温度系数在 250℃和 500℃时存在不连续（见图 5.3-43）。

表 5.3-103　20℃折射率的温度系数

波长/μm	温度系数/10^5K^{-1}
0.200	-1.5
0.230	-1.3
0.250	-1.2
0.300	-1.1
0.500	-1.0

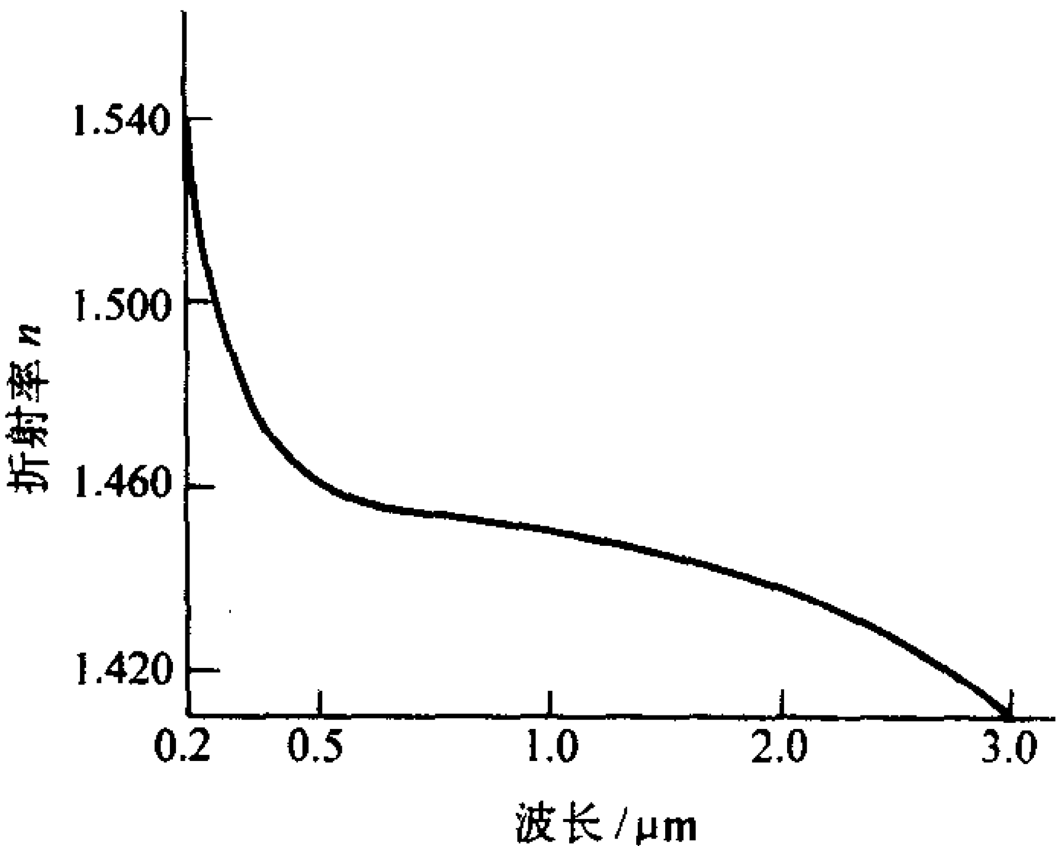


图 5.3-43　Ⅱ型石英玻璃折射率与温度的依赖关系

3) 光学均匀性　光学均匀性是衡量石英玻璃光学质量的一个重要指标，它表示各向同性介质内部折射率均匀的程度。光通过不均匀的介质时，将出现波面的畸变，畸变的大小取决于折射率差与厚度的乘积，它降低分辨率及成像的质量。因此，凡能引起折射率变化的因素都直接影响石英玻璃的光学均匀性：通常，金属杂质会使折射率增加；石英玻璃中的水（OH）会使折射率降低，OH 分布的存在梯度则折射率存在梯度；颗粒结构及微气泡由于干涉效应改变折射率，这些都将最终影响石英玻璃的光学均匀性。

通常采用准直管（平行光管）法测定。

光学均匀性的高低与熔制工艺关系较大，一般就光学石英玻璃而言，合成石英玻璃（Ⅲ型、Ⅳ型）因杂质含量低、且无颗粒结构而具有很高的光学均匀性，而水晶原料熔融石英玻璃（Ⅰ型、Ⅱ型）因含有较多的杂质及颗粒结构，光学均匀性较低。

将石英玻璃在真空加压炉内，进行高温、高压均化处理可大大改善石英玻璃中的颗粒结构、微气泡、OH 分布等，因此可显著提高原石英玻璃的光学均匀性。

4) 应力双折射　石英玻璃应力双折射是由内部的应力引起的微不均匀性。应力分为两类：热应力和机械应力。热应力与玻璃成形或加工的热历史有关，通过退火处理可以消除石英玻璃的热应力。机械应力是在机械加工处理过程中产生的所谓切削应力（微裂纹），通过精细加工或稀释的氢氟酸（HF）处理可消除。

目前一般使高度不低于 ±3 nm/cm 偏光应力仪检测石英玻璃的应力（双折射），以每厘米的最大光程差值（nm/cm）表示石英玻璃的应力（双折射）值。

5) 耐辐照性

① 放射线着色　石英玻璃耐宇宙射线、原子射线辐射后变色的性能为石英玻璃的耐辐照性。

将普通石英玻璃置于反应堆中或置于 X 射线和 γ 射线辐射下，发现有的石英玻璃会发生着色变黑。电熔水晶石英玻璃（Ⅰ类）经 10^5 伦琴剂量的射线照射后变黑，气炼水晶石英玻璃（Ⅱ类）经 10^7 伦琴剂量的射线照射后变黑，而 $SiCl_4$ 合成和 $SiCl_4$ 等离子熔融（Ⅲ类、Ⅳ类）石英玻璃经 10^{10} 伦

琴剂量的射线照射后不变色。

经研究分析：金属离子如 Al、Na 等杂质是引起着色的主要原因，而 OH 可起到防止着色的作用。Ⅰ类电熔水晶石英玻璃因含较多的金属杂质和较少的 OH，所以经辐射后，在 215 nm、300 nm 和 550 nm 出存在较强的吸收峰（如图 5.3-44）。

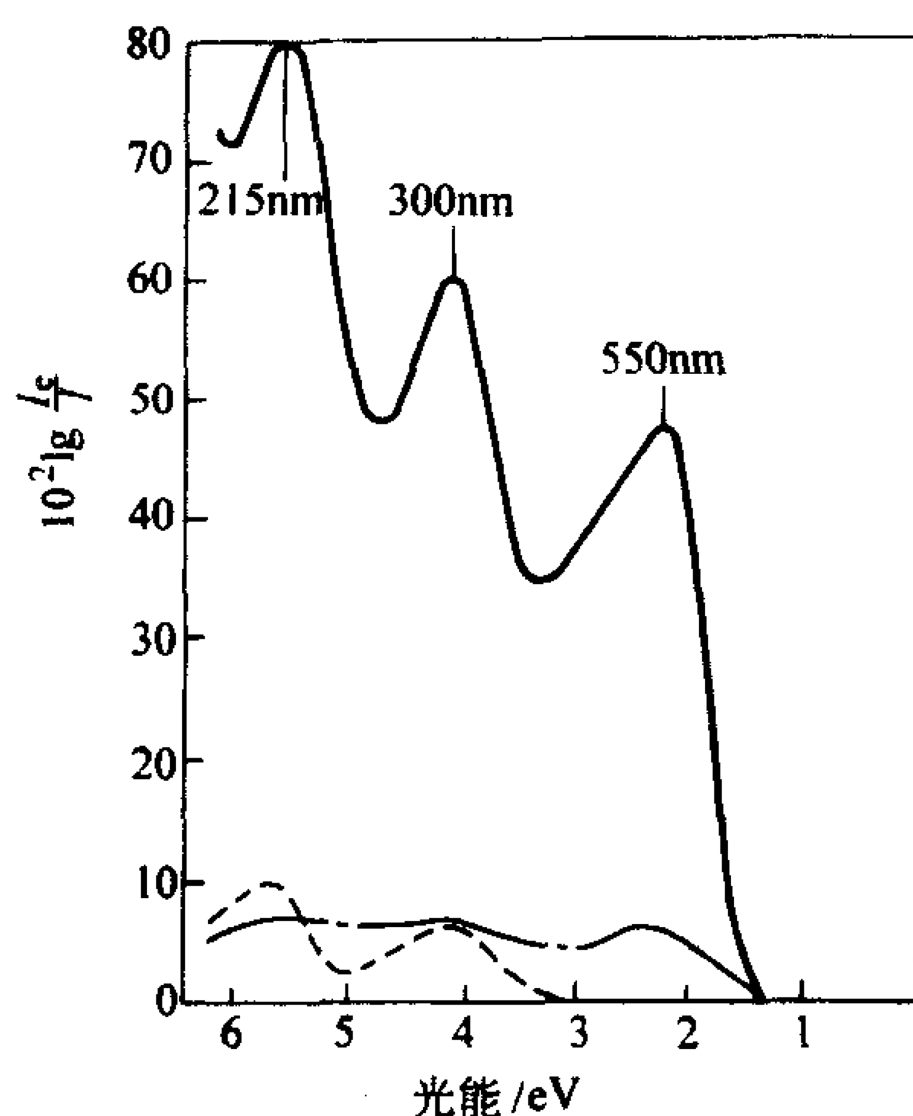


图 5.3-44 无 OH 的Ⅰ型石英玻璃和含 OH 的Ⅱ型石英玻璃对 X 射线照射的吸收光谱

———无 OH 的Ⅰ型石英玻璃在室温下经 X 射线照射（150 kV，20 Ma、2×106 R）后在室温下测定

-----含 OH 的Ⅱ型石英玻璃在同样条件下的吸收光谱

—·—含杂质较多的Ⅱ型石英玻璃在同样条件下的吸收光谱

Ⅱ类气炼水晶石英玻璃因含较少的杂质和较高的 OH 含量，所以在辐射后以上三处的吸收峰较弱；Ⅲ类合成石英玻璃因含极低的杂质和极高的 OH 含量，辐射后仅在0.215 μm 处有弱吸收峰。而 0.550 μm 吸收带对光是稳定的，0.300 μm 吸收带则较差，这是变色的主要原因，也是 X 射线、γ 射线照射不同石英玻璃后变色与否的差别所在。

② 因电子束及中子射线照射引起的收缩 Ⅲ、Ⅳ型石英玻璃用电子束或中子射线照射时会引起收缩，而Ⅰ、Ⅱ型石英玻璃则因杂质（Al、Na 等）含量不同，开始时膨胀（或几乎不收缩）然后收缩，这种收缩称为“radiationcompaction”。

如预先用中子射线照射引起收缩的Ⅲ型石英玻璃，再用电子束（0.6 MeV）照射时则开始时膨胀，然后收缩，这种变化如图 5.3-45 所示。

(6) 转变现象

石英玻璃在转变区域的特征是与普通玻璃不同的，图 5.3-46 为Ⅰ/Ⅱ型石英玻璃的体积-温度关系图；图 5.3-47 为Ⅲ型石英玻璃的体积-温度关系图。图 5.3-48 说明密度（体积）与假想温度之间的关系。从图 5.3-48 中可以看出，假想温度（fictive temperature）与转变区域的关系是很复杂的。

(7) 气体和离子的扩散

石英玻璃的化学结构是开放式的网状结构，在高温时某些气体和离子可以通过石英玻璃结构网络进行扩散。已经对钙、铝、钠、钾、锂和银离子的扩散做了研究，其中钠离子的迁移率最高，用单位时间离子迁移的面积表示，即扩散系数 D（cm^2/s），石英玻璃的种类不同，离子的迁移率的大小也不同，相应的迁移率值如表 5.3-104。

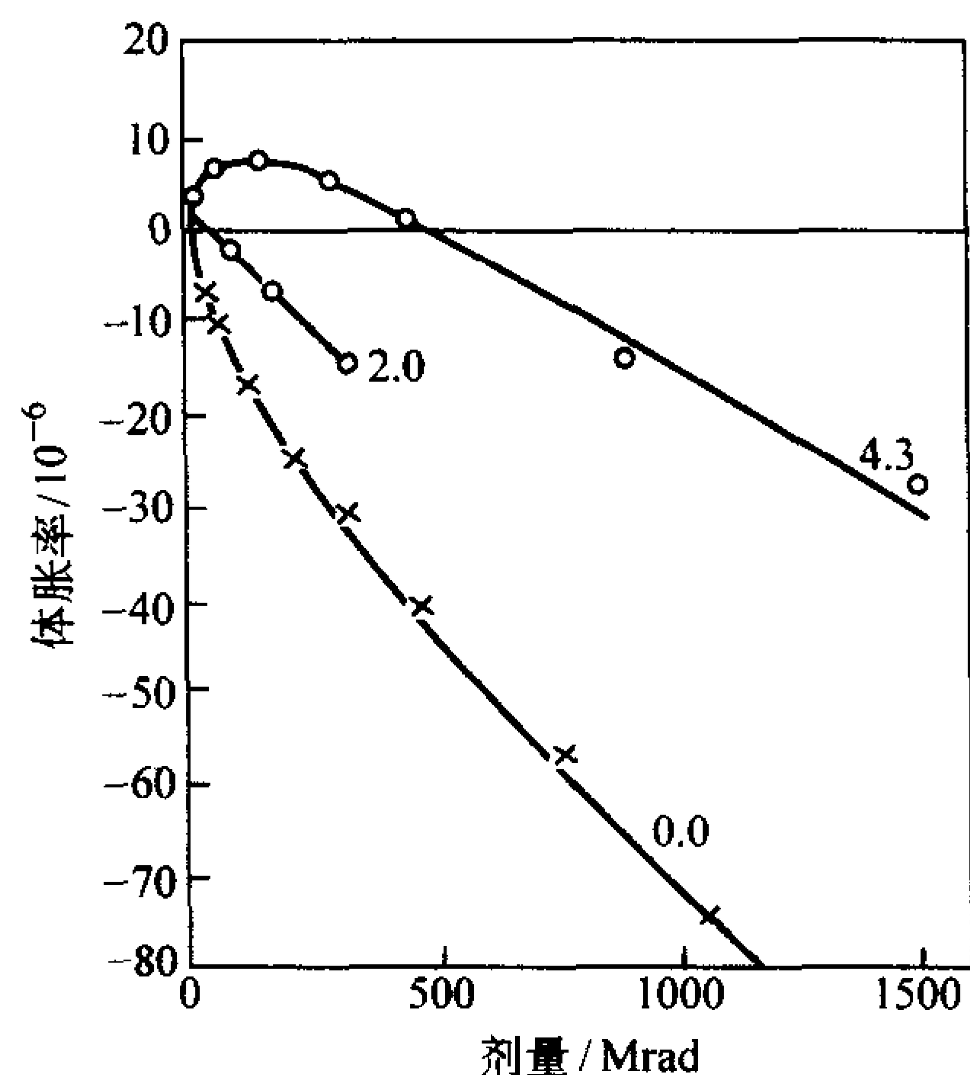


图 5.3-45 Ⅲ型石英玻璃经用放射收缩与膨胀 0.6 MeV 电子束的放射收缩和先照射核反应堆中的快中子然后照射电子束时的膨胀

×—用快中子线照射 0.0；

△—用快中子线照射 2.0 MW·h；

○—用快中子线照射 4.3 MW·h

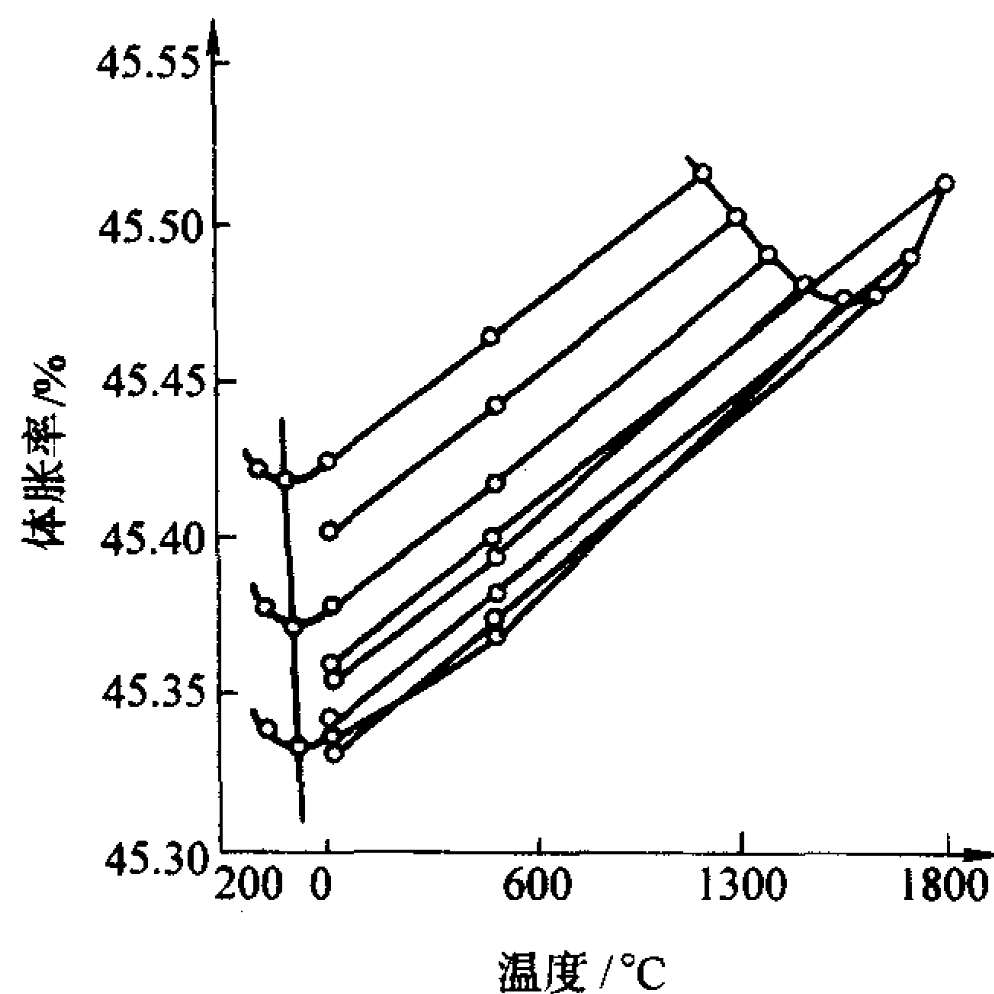


图 5.3-46 Ⅰ/Ⅱ型石英玻璃的体积-温度关系

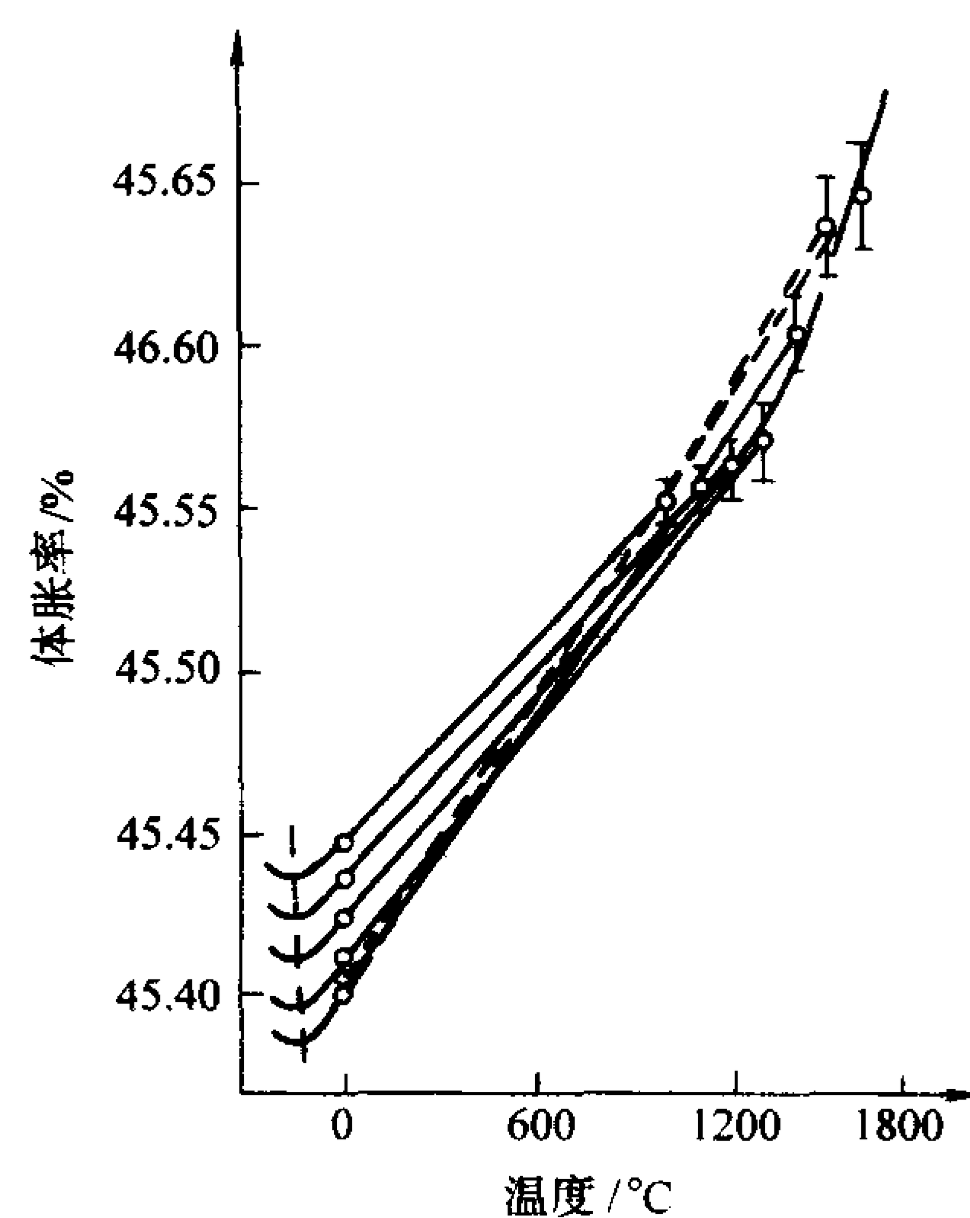
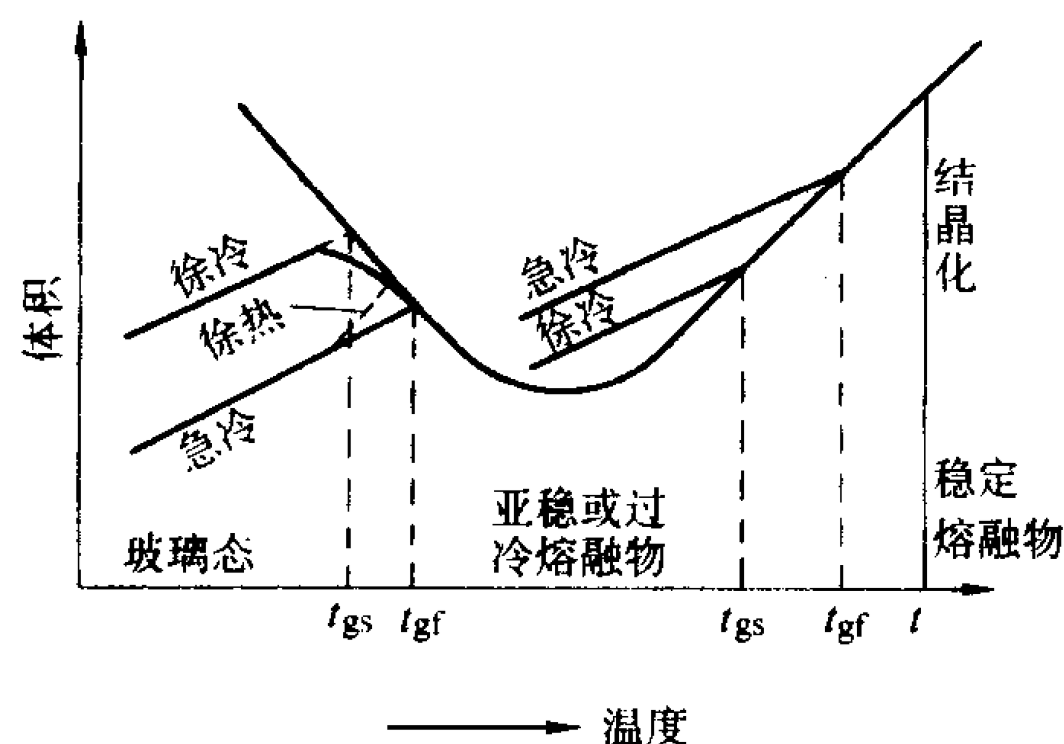


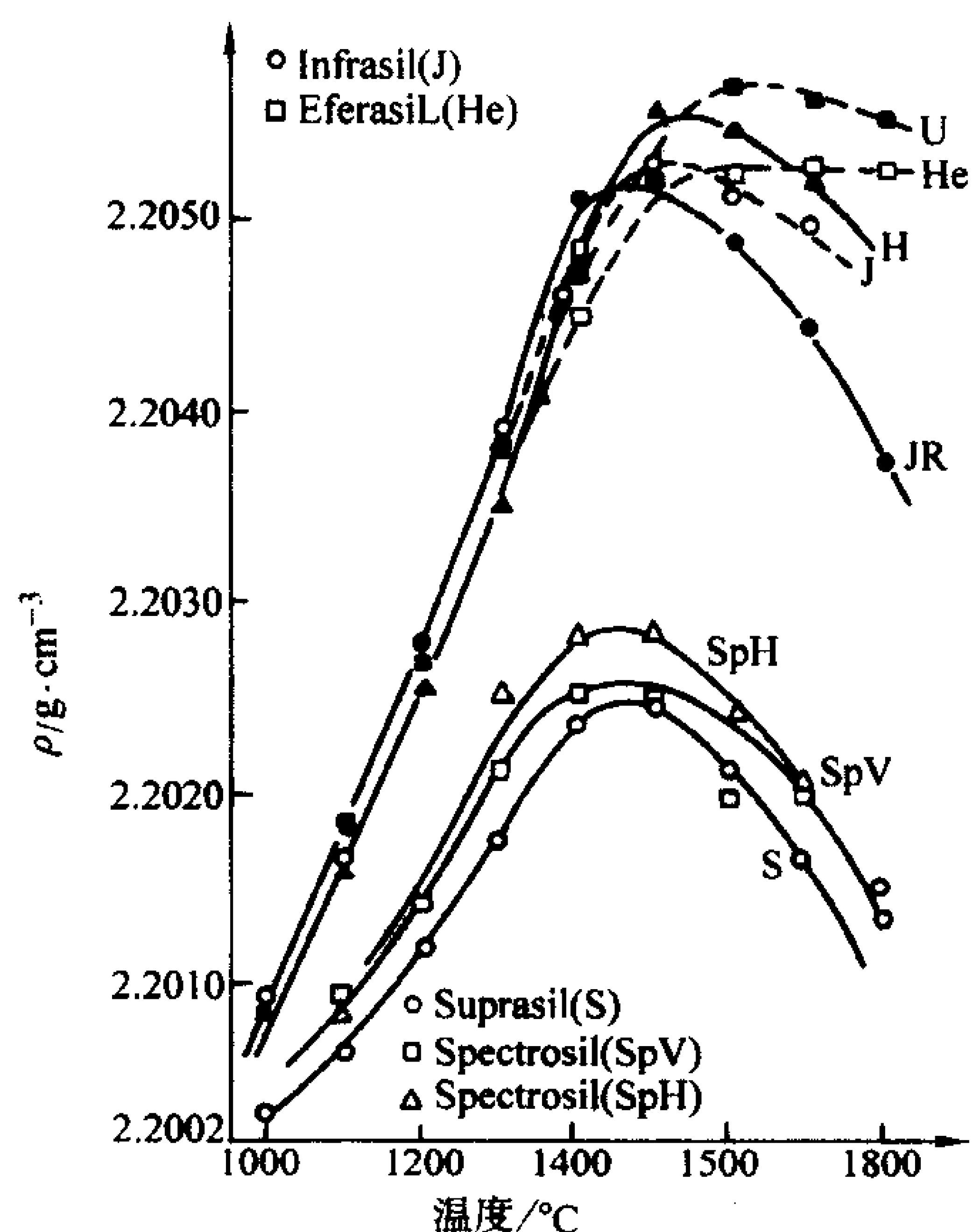
图 5.3-47 Ⅲ型石英玻璃的体积-温度关系

石英玻璃对气体的透气度-透气常数 K 是在一定时间压力下，单位厚度和面积的样品透过气体的量。

石英玻璃透气常数 K 与温度有关，实验表明，随温度的升高，K 增大，表 5.3-105 为 700℃时石英玻璃的透气系数，表 5.3-106 列出了 He、H_2 不同温度下在石英玻璃中的透气常数 K。



(a) Ⅰ/Ⅱ型石英玻璃的体积-温度关系模式图(缓和时间在右侧)转变区域为10^3s左右(在左侧),转变区域为从秒到一天的数量级



(b) Ⅰ/Ⅱ型和Ⅲ型石英玻璃的密度与假想温度的关系

图 5.3-48 石英玻璃密度与假想温度的关系

表 5.3-104 石英玻璃中金属离子的扩散系数 *D*

材料	1 100℃时 扩散系数 D/cm^2·s^{-1}			
	Na 离子	Ca 离子	Al 离子	Ag 离子
水晶熔制石英玻璃	2×10^{-4}	2×10^{-8}	小于 10^{-12}	1×10^{-5}
$SiCl_4$ 熔制石英玻璃	5×10^{-5}	未测定	小于 10^{-12}	1×10^{-7}

表 5.3-105 700℃时石英玻璃的透气系数 *K*

气体	透气系数 K/0.075 Pa^{-1}·s^{-1}
氦（He）	2.1×10^{-9}
氢（H）	2.5×10^{-10}
氘（H）	1.7×10^{-9}
氖（Ne）	0.4×10^{-9}

表 5.3-106 不同温度下 He、H_2 在石英玻璃中的透气常数 *K*

温度/℃	He	H_2
150	7.3×10^{-11}	—
200	1.39×10^{-10}	2.2×10^{-12}
300	3.15×10^{-10}	9.9×10^{-12}
400	6.15×10^{-10}	3.7×10^{-11}
500	1.04×10^{-9}	1.25×10^{-10}
600	1.64×10^{-9}	1.43×10^{-10}
700	2.19×10^{-9}	2.52×10^{-10}
800	2.85×10^{-9}	4.25×10^{-10}
900	3.62×10^{-9}	6.4×10^{-10}
1 000	4.54×10^{-9}	1.0×10^{-9}

5.2.4 石英玻璃的应用

因石英玻璃是一种优良的高纯产品，光学性能极佳，耐高温、化学稳定性好，热膨胀系数小，绝缘耐压强度大，介电损耗极小，耐宇宙射线辐照性能好等优点，所以石英玻璃在电子半导体、光纤通信、光学、电光源等方面得到了广泛的应用，随着科技的迅速发展，石英玻璃业已成为激光、医疗、化工等工业领域以及原子能、天文、航空航天、坦克、潜艇等国防尖端科技不可缺少的关键材料。

1）电子半导体行业 在半导体工业，因硅单晶及晶片生产过程要求与其配套的材料具有极高的纯度，且耐高温，因此采用大量的高纯度石英玻璃制品：熔拉单晶硅、单晶锗用的石英玻璃坩埚；硅片、锗片扩散处理用的石英玻璃舟、扩散炉炉芯管、钟罩、基片、法兰等。

高纯低羟基石英玻璃为此领域的首选材料。管、棒、片、法兰等通常采用高纯度石英砂、电（连）熔或等离子工艺生产的石英玻璃较为普遍；坩埚采用高纯度石英砂、电弧法工艺生产；极高质量要求的场合需采用合成石英玻璃。

2）光通信行业 因石英玻璃极好的光学性能和纯度，所以在光纤生产领域得到了广泛的应用：传统 MCVD 光纤预制棒生产工艺使用的包皮管；新兴的 VAD 和 PCVD 工艺采用的把持棒、把持管；以及各工艺采用的接棒、尾管等。

各类高纯石英玻璃在此领域均有应用。

3）光学行业 优良的石英玻璃能透过紫外线、可见光和红外线，且硬度高、热膨胀小、结构尺寸稳定，以及耐化学腐蚀、耐射线辐射，所以在各种光学系统中、高低温光谱测试系统中，广泛用作透镜、棱镜、透光窗、照相机镜头、反射镜、天文望远镜等。

此领域用石英玻璃要求其必须具有高的光学均匀性，另外应对不同的透过波长选用相应工艺生产的石英玻璃类型。

因石英玻璃的高透过和耐高温性能而广泛用于工业窑炉、锅炉及其他高温场合的高温观测窗口。

4）化学、化工行业 因石英玻璃优良的化学稳定性和耐高温性能，在化工、化学行业已得到了广泛的应用，它可以制作以下各种化工设备：合成盐酸装置；高温酸性气体的燃烧及冷却装置；酸性溶液的蒸发、冷却、吸收、储存装置；蒸馏水、盐酸、硫酸、硝酸的制造装置；氯化物化学反应容器；蒸馏塔的填充物；酸蒸气加热、搅拌装置；耐酸阀、栓和过滤板；以及化学实验室用的各种耐腐蚀性的容器、器皿等。

5）电光源、照明 电光源行业是石英玻璃最大用户之一，在新型电光源方面，用石英玻璃作灯管的高压汞灯、氙灯、卤素灯、红外线加热灯、紫外线杀菌灯等具有光效高、寿命长并可促进某些化学反应等许多优点，因此在该领域得到了广泛的应用。

掺杂技术的应用使石英玻璃在电光源领域的应用范围进一步拓广，用掺杂滤紫外石英玻璃制作的无臭氧灯既不产生有害人体的臭氧又可吸收有害人体的紫外线，成为照明行业

推崇的环保节能光源。

利用滤紫外石英玻璃管制作的激光器在工业、医疗等也得到了广泛的应用。

选用透红外石英玻璃管制作的加热器已成为各行各业不可替代的加热、烘干仪器设备元件。

6）电气绝缘　石英玻璃具有优良的电绝缘性能和耐高温性能，可用作各种电气设备的高压、高频用绝缘管和绝缘体。

7）高技术和国防技术领域　随新技术的发展，石英玻璃因其优良的综合性能在高新技术和国防科技领域已成为不可缺少的关键性配套材料。

在激光技术方面，各类石英光纤（传能石英光纤、紫外传输光纤）、滤紫外石英玻璃等广泛用于激光医疗、工业激光加工、激光测距、传感、仪器仪表等领域。

在国防科技领域，兵器配套激光技术用石英玻璃、坦克火焰探测用石英玻璃片、战斗机用石英玻璃油位管、导弹及核武器用石英玻璃摆片、激光核聚变用石英玻璃光纤和抗强激光用石英玻璃、航空航天配套用耐辐照石英玻璃、卫星姿控用石英玻璃、潜艇用石英玻璃、卫星太阳能电池盖板窗用石英玻璃、延迟线和雷达罩用石英玻璃、原子能反应堆和其它核实验用的石英玻璃器皿等，均采用的是具有特殊性能、质量优良的石英玻璃。

5.3　剂量玻璃

玻璃因放射线照射而引起的着色现象（色心）可被用于测定放射线的照射剂量，也可利用因照射而产生的荧光中心，或利用因照射而产生的俘获中心经加热后发出荧光而消失的现象。

剂量玻璃是用作较灵敏地反映和记录辐射场强度的剂量探测元件的玻璃。可用于X射线，γ射线幅照量的测量，也可用于β射线、中子及中子和γ射线混合场的测量。

常用的剂量玻璃种类很多，按原理可分为辐射变色原理（利用色心原理）、辐射光致发光玻璃、辐射热致发光玻璃、中子剂量玻璃等。剂量玻璃均由基础玻璃加适当的激活剂制成，基础玻璃主要有磷酸盐玻璃、硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃，激活离子主要有Co、Mn、Ag等离子。

剂量玻璃要求高纯原料，荧光猝灭剂含量越低越好。测量放射线剂量时，理论上对于X射线γ射线应以电离室及量热机测量为一级标准，但实际测量时，利用了玻璃诸多物理化学性质，所以二级标准的测定方法也被广泛应用。

5.3.1　辐射变色剂量玻璃

辐射变色玻璃是以玻璃的变色程度反应辐射场强度的剂量探测元件。在射线作用下，玻璃的吸收系数发生变化。要求射线辐照量和玻璃吸收系数在一定范围内呈线性关系，且色心在室温下稳定，退色少。目前含Co、Mn、Ag等离子的磷酸盐和硼酸盐玻璃属辐射变色玻璃，测量范围为$10^2 \sim 10^9$伦琴。

1）含Co剂量玻璃　在硼硅酸盐玻璃中掺入Co离子可以观察到非常安全灵敏度又高的吸收带，例如：SiO_2 62.5　B_2O_3 20.8　Al_2O_3 6　Na_2O 10.7的基础玻璃中掺入0.3%Co，不同的熔制工艺会使玻璃的吸收光谱稍有变化，但经过X射线照射后吸收系数增加值却基本相同。图5.3-49说明含Co玻璃经γ射线照射前后的光密度值，玻璃样品尺寸为15 mm×6 mm×1.5 mm，由图可见，在350～500 nm范围内，在短波处光密度值增加较大，而长波处则较小。图5.3-50为相同样品在350 nm、450 nm、500 nm处的光密度增加值和辐照量之间的关系。400 nm处在$10^3 \sim 10^6$R范围内有良好的直线关系，而500 nm处则在$1.5\times10^4 \sim 1.5\times10^6$R处有较好的线性关系。图5.3-51为样品尺寸为15×6×6 mm的玻璃经γ射线照射后吸收系数增加值与照射剂量的关系曲线。由图5.3-49和图5.3-51可见厚度为6 mm的含Co玻璃比厚度为1.5 mm玻璃有更高的灵敏度。

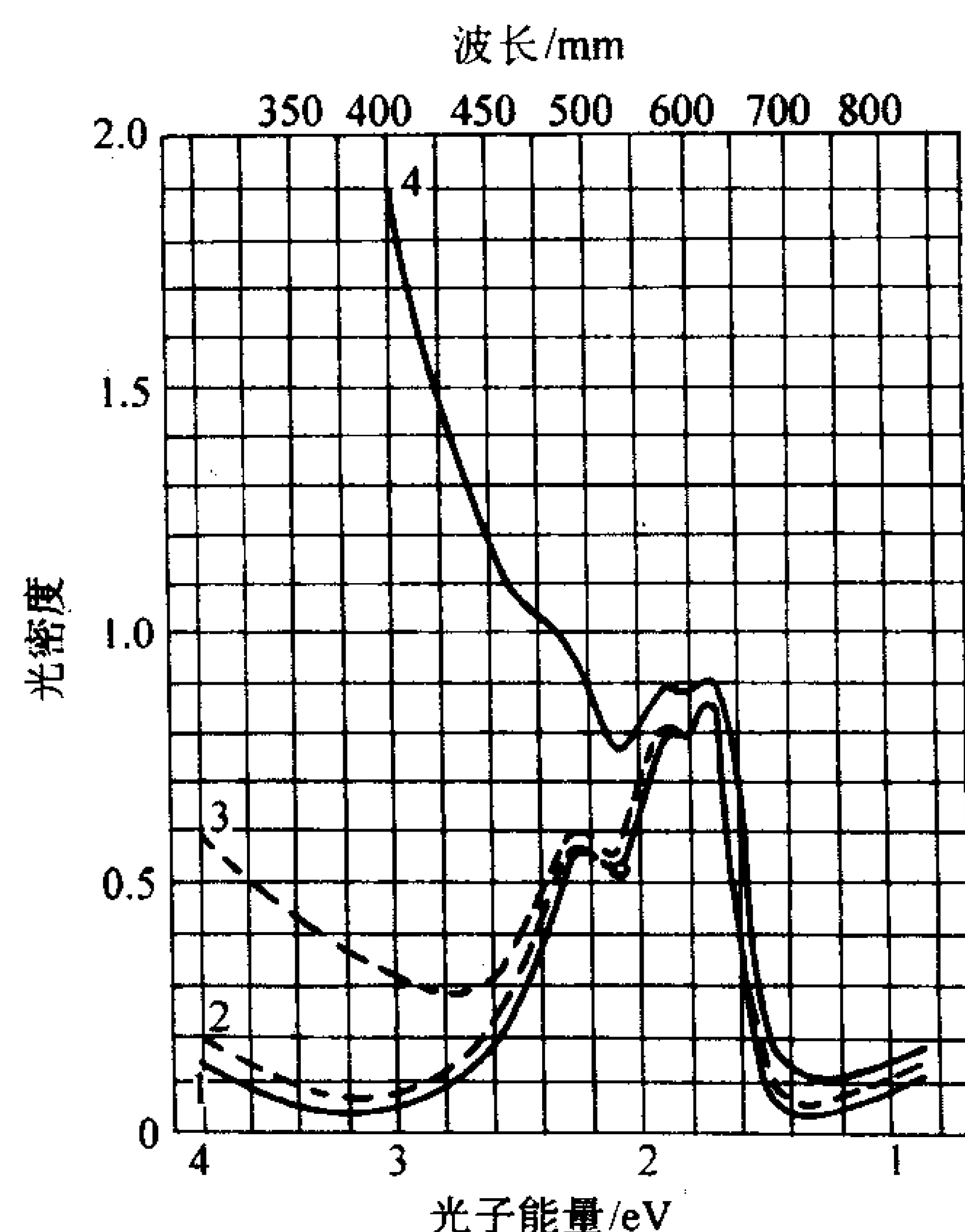


图5.3-49　Co玻璃经γ射线照射前后光密度变化
1—未照射；2—γ射线1.1×10^4R；
3—γ射线1.2×10^5R；4—γ射线1.0×10^6R

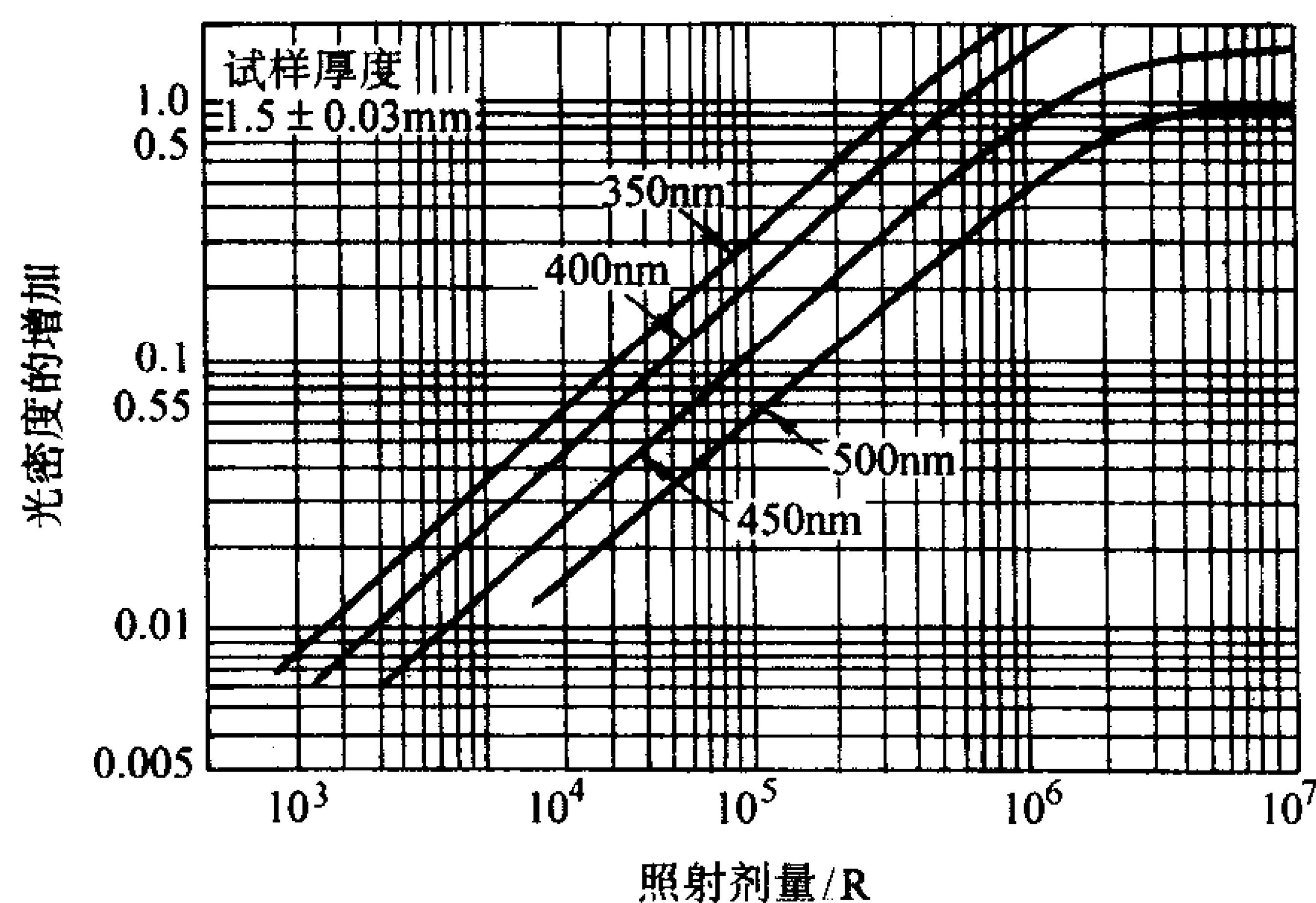


图5.3-50　不同波长下Co玻璃经γ射线照射后光密度增加值与照射计量关系

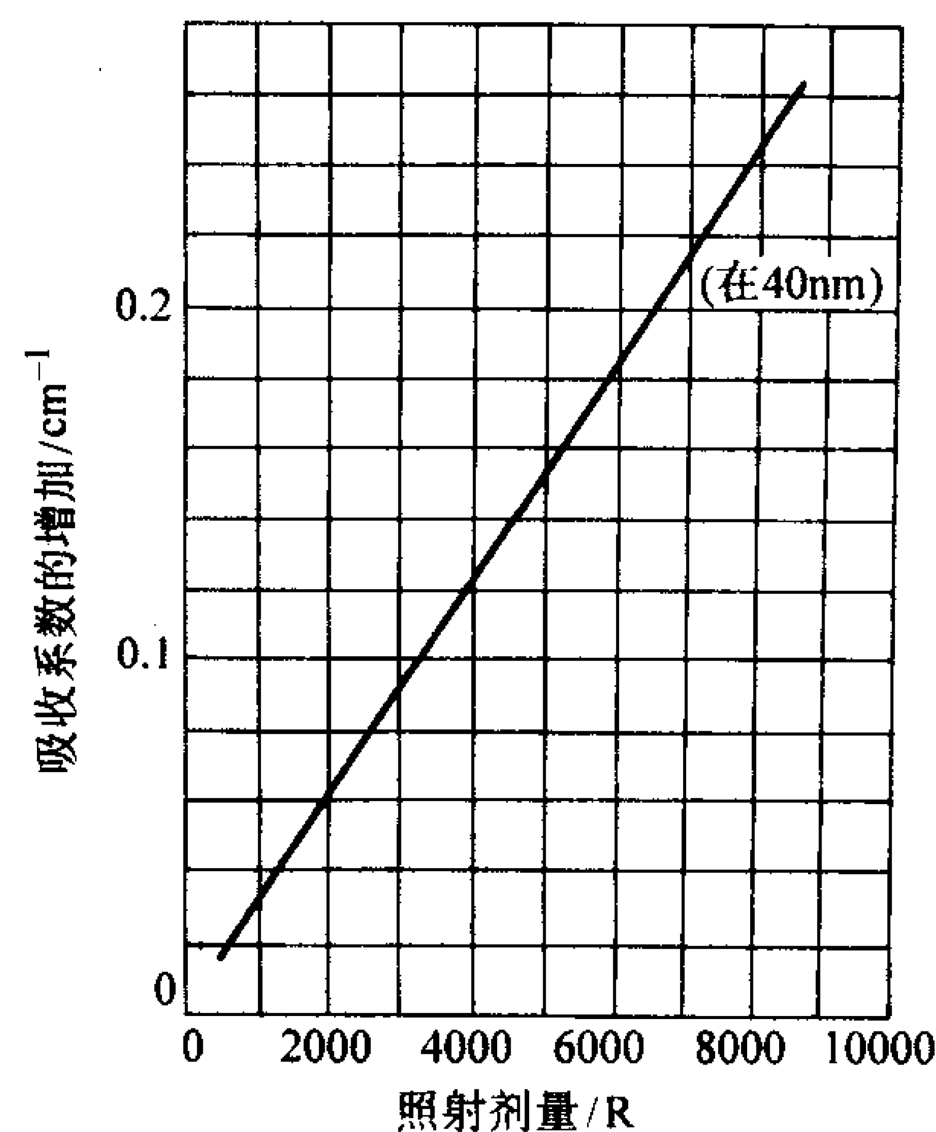


图5.3-51　Co玻璃经γ射线照射后吸收系数的增加

含Co玻璃的褪色一般与温度有关，温度越高，褪色越

严重，因此照射后的玻璃应放置于（25±1）℃环境下进行测试。图5.3-52为吸收系数的变化情况和放置时间的关系图，若在照射后3 h内进行测试，照射剂量为10^3～10^6R范围内时，玻璃并不产生明显的褪色，吸收系数变化可以忽略。若照射一天，照射剂量为10^5R，波长为500 nm玻璃也不褪色，照射剂量为10^6R，波长为500 nm，吸收系数的变化小于2%。由图5.3-52还可观察到500 nm波长的退色比400 nm少。

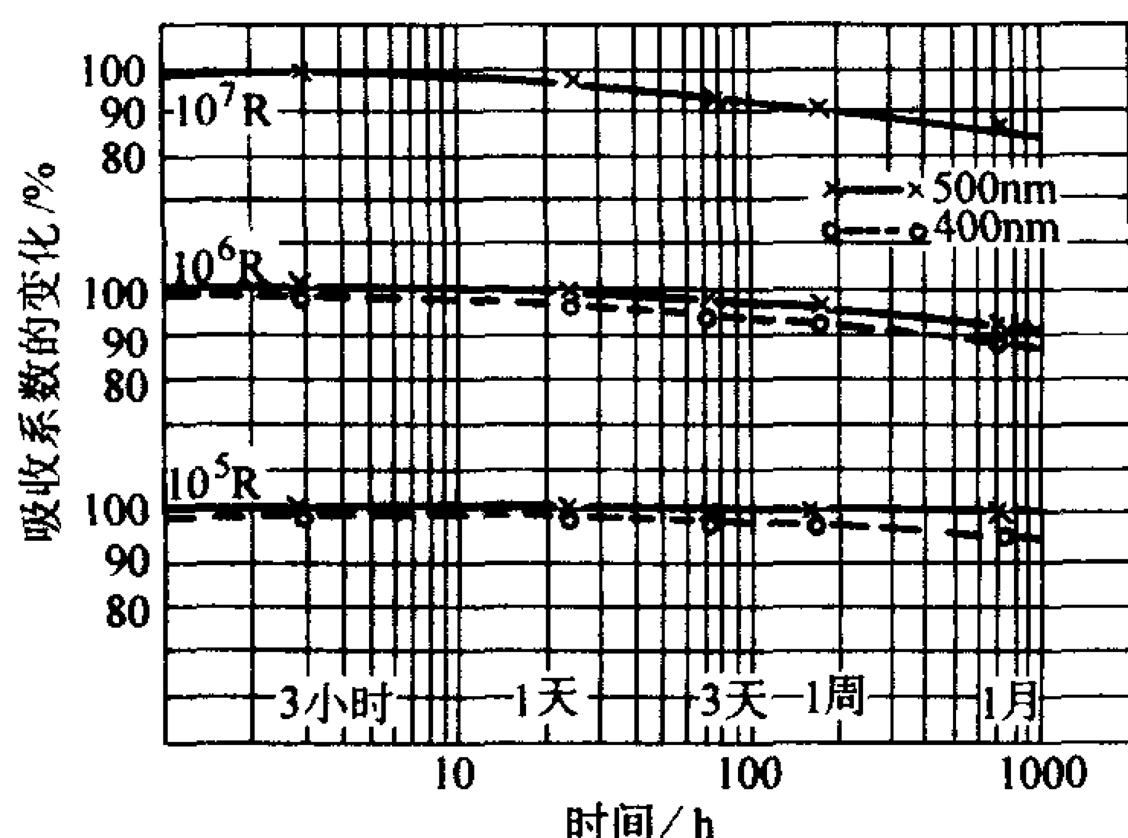


图5.3-52 Co玻璃在25℃下的退色

2）含Mn Fe剂量玻璃 含MnO和Fe_2O_3的玻璃也可用于剂量玻璃。这种玻璃制备工艺较含Co剂量玻璃复杂，最大测定剂量为3×10^6R，玻璃退色少。

3）其他 偏磷酸锰玻璃在10^4～10^7R范围内着色稳定，以Sb_2O_3为主体的玻璃可用于10^6～10^9 R范围的测定，但有退色现象，制造工艺复杂，且与能量关系大。

5.3.2 辐射光致发光剂量玻璃

在射线作用下，玻璃中产生亚稳态的“荧光中心”，该中心在紫外光激发下发出可见荧光。由于荧光量和照射剂量在一定范围内呈正比，通过荧光量的测量可求得照射剂量。辐射光致发光剂量玻璃的种类很多，常用的是用银激活的磷酸盐玻璃。测量范围为10^{-2}～10^3R。特点是可以反复测量，稳定性好，但能量响应差，在多种能量辐射场中，必须进行能量补偿。

磷酸盐玻璃由PO_4四面体组成，PO_4四面体失去电子，空穴被PO_4四面体俘获，逐渐向Ag^+方向移动，并形成Ag^{2+}中心，这就是辐射光致发光的增长过程。增长的速度由玻璃的组成决定，Ag的含量有显著的影响。

最初研究较多的是高原子序数玻璃，例如：在$KPO_3$25 Ba$(PO_3)_2$25 Al$(PO_3)_3$50的基础玻璃中加入8%（质量%）$AgPO_3$，但此类玻璃存在受能量影响大、易褪色等缺点。横田良助等人研究了低原子序数玻璃的成分及制造方法，该玻璃的本底剂量变为1/300，灵敏度提高3倍，该玻璃受能量影响可降低到高原子序数玻璃的1/4，在320 nm处进行测试，褪色很小。图5.3-53为FD－1玻璃照射后的透过率曲线，样品尺寸为8×8×4.7m m。图5.3-54为不同波长下玻璃光密度和照射剂量的关系曲线。图5.3-55为不同波长下玻璃的褪色情况。表5.3-107是主要几种辐射光致发光玻璃的组成。

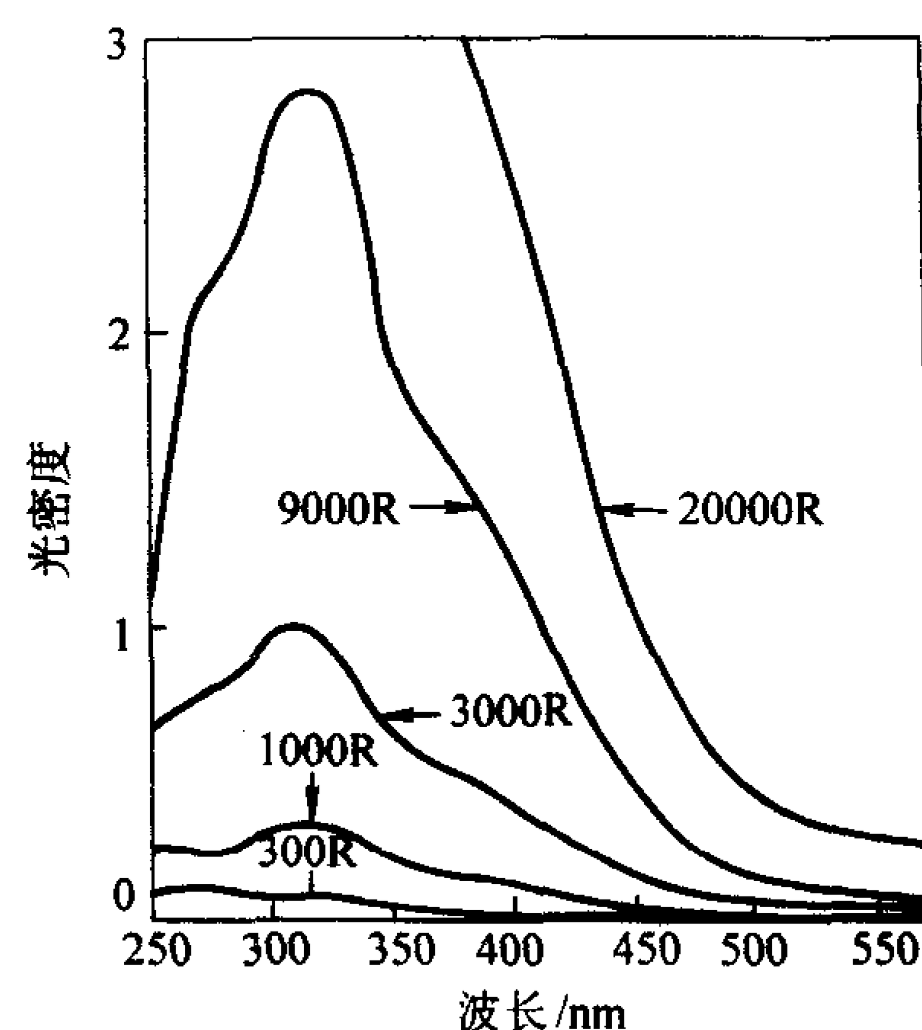


图5.3-53 FD－1玻璃经照射后透过率曲线

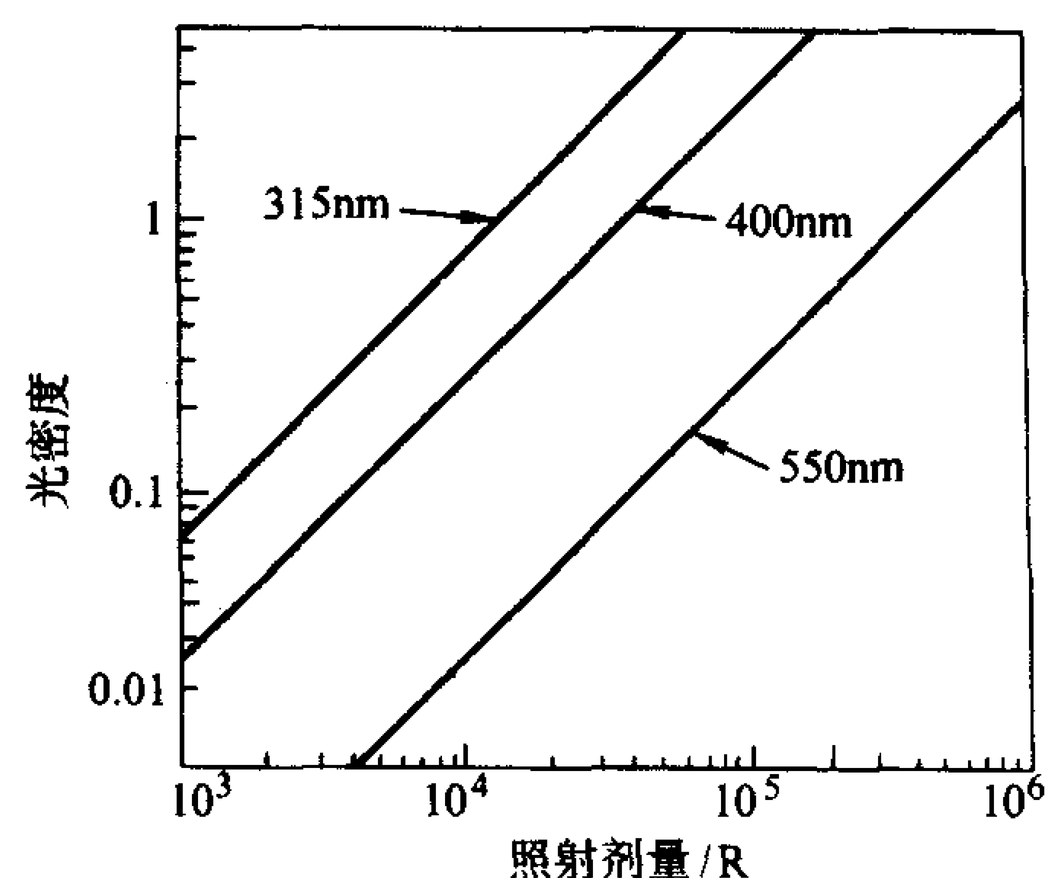
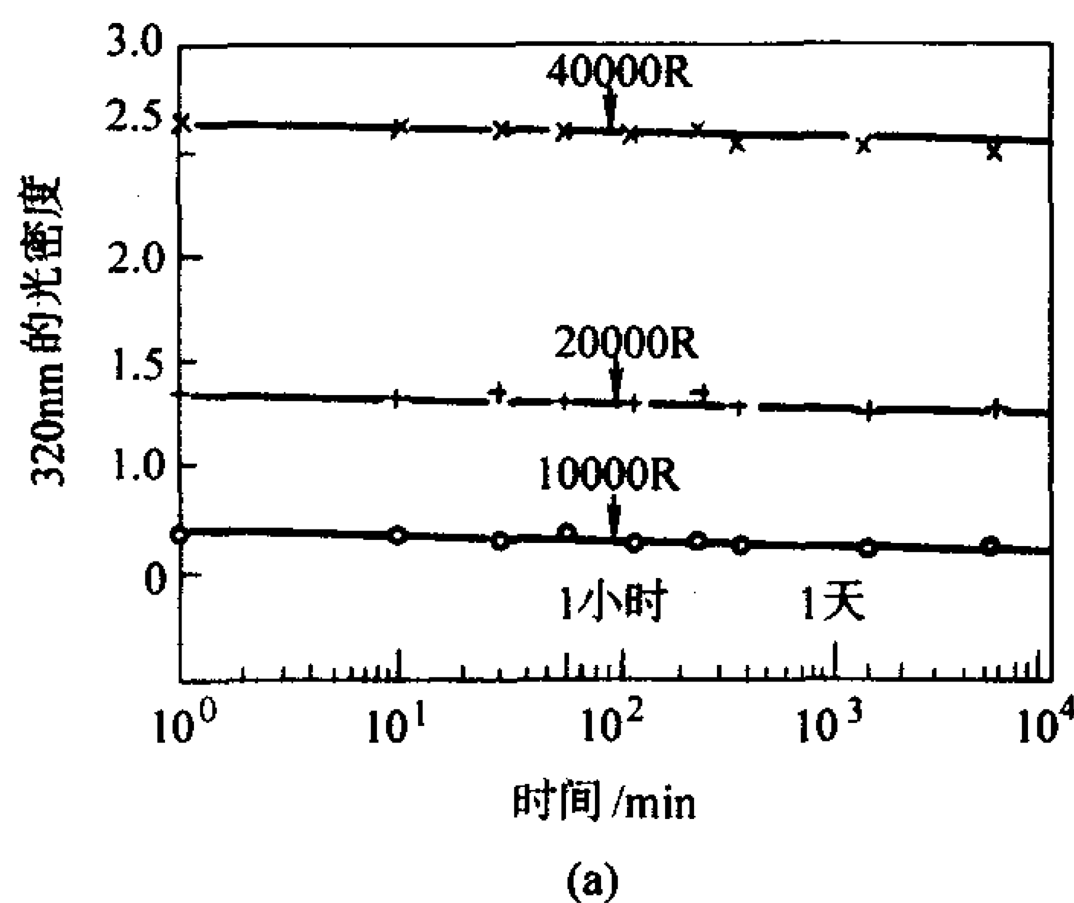


图5.3-54 不同波长下FD－1玻璃的光密度和照射计量的关系



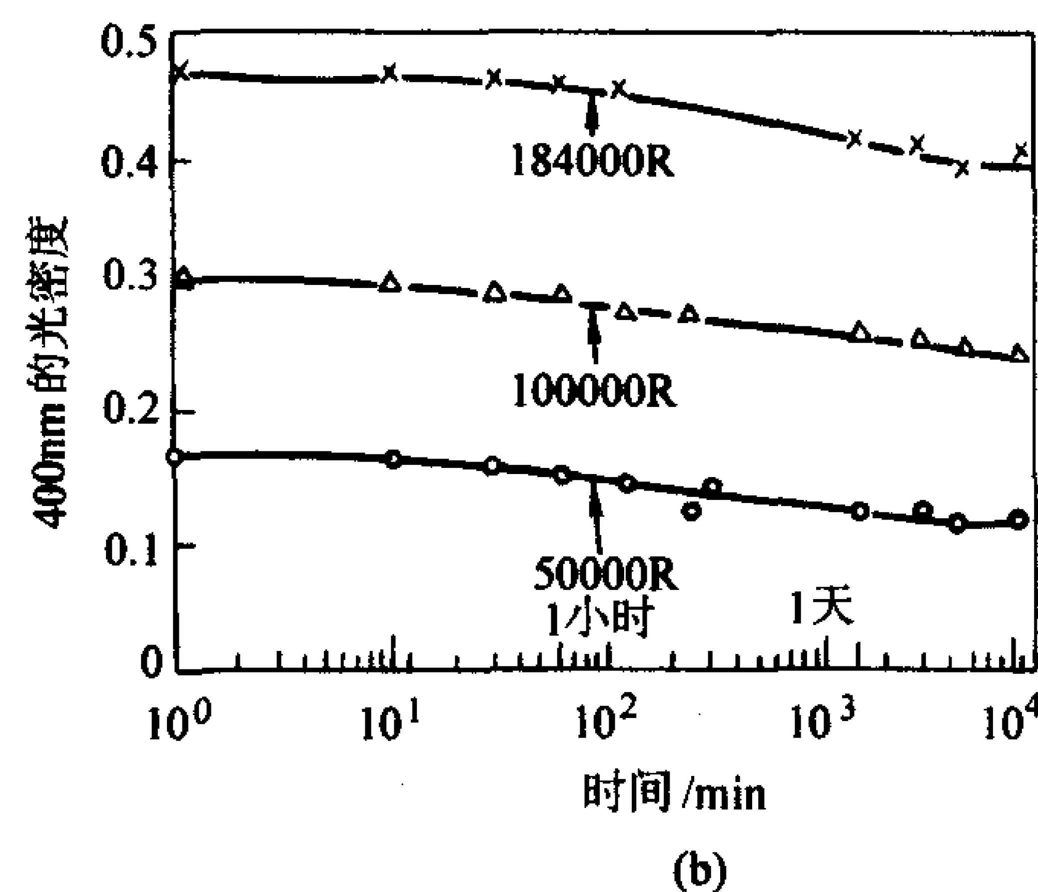


图5.3-55 FD－1玻璃室温下的退色

表 5.3-107 主要辐射光致发光玻璃的组成

玻璃名称	组成（质量分数）/%					
	Ag	P	O	Al	Li	其他
FD-1	4.2	33.3	53.5	4.6	3.6	0.8B
FD-3	3.27	34.5	53.5	5.11	3.56	—
FD-4	4.76	34.0	52.7	4.97	3.47	—
FD-7	0.17	31.6	51.2	6.12	11.0Na	—
High-Z	4.3	28.4	44.1	4.7	—	10.8Ba7.7K
Low-Z	4.3	33.7	52.3	4.7	1.9	3.1Mg

5.3.3 辐射热致发光剂量玻璃

辐射热致发光剂量玻璃是利用玻璃加热后的释光量来测量照射剂量的玻璃。该类玻璃在射线作用下产生亚稳态的“荧光中心”，该中心在加热时发出可见荧光。由于荧光量和照射剂量在一定范围内呈正比，因此加热玻璃元件并记录玻璃发射的荧光曲线可计算出照射剂量。常用的辐射热致发光剂量玻璃有采用 Mn、Cu、Ag、Co 等激活的磷酸盐玻璃。测量范围为 $10^2 \sim 10^9$ R。

5.3.4 其他剂量玻璃

1）中子剂量玻璃　中子剂量玻璃是用于测量、记录中子流的探测元件，可以测量热中子、中能中子、快中子的剂量和通量，主要为含 Ag、Gd、Tb、Th 等离子的磷酸盐玻璃，其组成特点是含有大量中子核反应截面大的元素如 B、Li、Ag 等，测量热中子时，玻璃组成中引入浓缩的 ^{6}Li 和 ^{10}B，测量范围为 $10^{-2} \sim 10^8$ mSv。

在 $LiPO_3$ 40%～80% Mg $(PO_3)_2$ 0～10% Al $(PO_3)_3$ 50%～52%的基础玻璃中加入 15% UO_2，玻璃中的 U 由中子引起核裂变并使附近的玻璃产生巨大损伤。再用 30% NaOH 溶液在 60℃下腐蚀，便可看出腐蚀斑。这种探测方法相对安全，且对 γ 射线不敏感。在上述基础玻璃中引入 ThO_2，用大于 3 MeV的高能中子使 Th 发生核裂变，也可观察到腐蚀斑。ThO_2 的引入量为 40%时灵敏度最高。图 5.4-56 为腐蚀斑的显微照片。

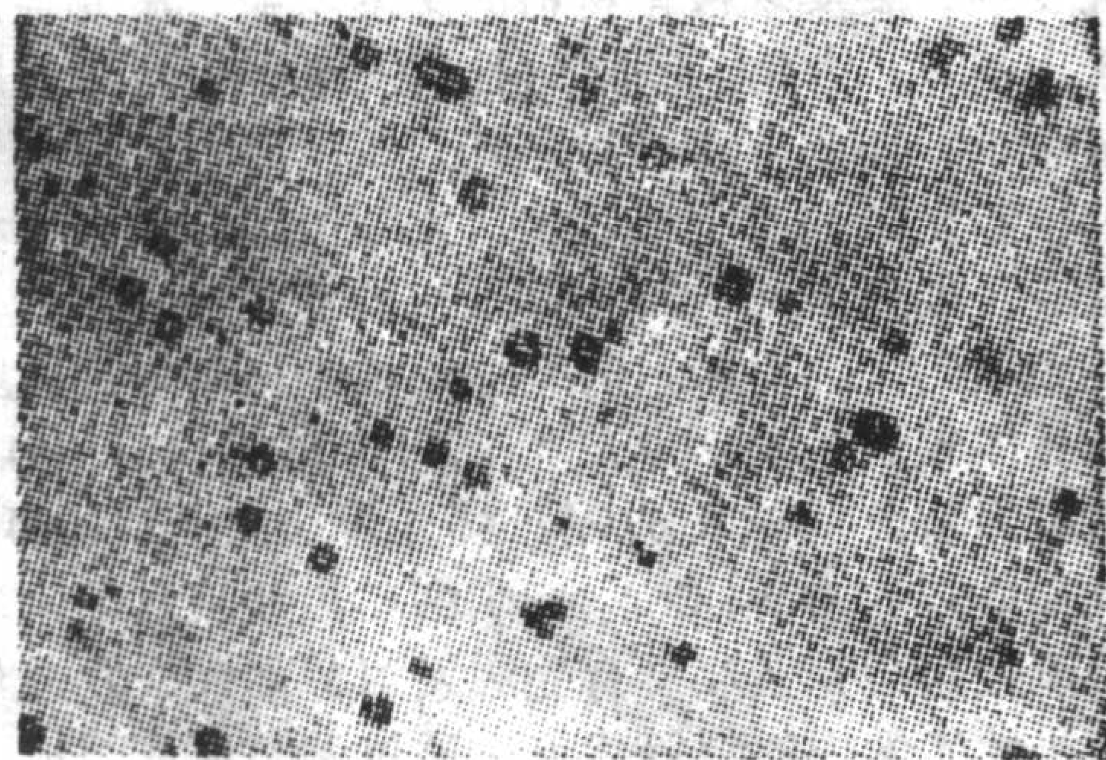


图 5.3-56 由 14.1 MeV 中子引起的核裂变腐蚀斑

2）契连柯夫计数器玻璃　契连柯夫计数器玻璃是契连柯夫计数器中用作辐射发射体材料的玻璃，常用于契连柯夫全吸收 γ 谱仪的计数器中。若物质内粒子（例如 β 射线即电子射线）的速度比光在物质内通过的速度快，则从惠更斯波面产生的发射现象称契连柯夫辐射。高能粒子入射玻璃后发出契连柯夫辐射，经收集后用光电倍增管放大，并进行记录和测量。该玻璃组成为铅硅酸盐玻璃或铅磷酸盐玻璃。制品形状一般为圆柱体。外部涂银或包铝，直径和厚度均为20～30 cm 以上，并要求透明度高，光学性能均匀，密度大，折射率高，本身所发出的荧光少且化学稳定性好。

3）闪烁玻璃　闪烁玻璃是闪烁计数器上用作闪烁体的玻璃。是将核辐射能量转变成光子的能量的转换元件。它与光电倍增管等组成闪烁计数器使用，可以探测各种射线的能谱和强度。闪烁玻璃由基础玻璃和激活剂构成，基础玻璃为 $SiO_2-BaO-Li_2O-B_2O_3$ 玻璃，激活剂为 CeO_2，与其他闪烁体如 NaI 晶体相比，具有化学稳定性好、耐温度变化、耐潮湿等优点。且体积和组成可在相当大的范围内变化以适应不同探测要求。如探测 α 射线和 β 射线可制成薄片，探测 γ 射线可引入某些重元素并制成厚片以增加 γ 射线在玻璃中有效射程，提高能量转换效率，探测中子可引入 Li、B 等中子核反应截面大的元素。

4）示踪玻璃　示踪玻璃是利用示踪原子追踪物质迁移过程用的玻璃。示踪玻璃可在基础玻璃如 $SiO_2-Al_2O_3-CaO-R_2O$ 玻璃中掺入一定量的可活化示踪剂如 Sc_2O_3、ZnO、Cr_2O_3，根据需要的半衰期制成。该玻璃多用于考察江河流沙的迁移状况，先将玻璃破碎，再将玻璃砂送入原子反应堆进行照射，使玻璃中示踪剂活化成放射性核素，然后使用，从示踪原子的运动，测出流沙的迁移情况。

5.4 激光玻璃

从 1962 年 Snitzer 首先报导掺钕硅酸盐激光器以来，激光玻璃便已经商品化并大量生产。激光玻璃具有一系列不同于其他固体激光基质材料的特点，如：易于获得高光学质量和大的尺寸；各向同性，能均匀地掺入高浓度的激活离子；其性质随玻璃成分能在很大范围内变化等。因此激光玻璃一出现，就得到了各方面的重视。几十年来，激光玻璃的发展与激光器的发展互相促进，其速度是十分快的。在本节中，我们将总结激光玻璃的发展，并介绍一下近年来我国在激光玻璃发展方面的成果。

5.4.1 激光器对激光玻璃的基本要求

激光玻璃由基质玻璃和激活离子两部分组成。激光玻璃各种物理化学性质主要由基质玻璃决定，而它的光谱性质则主要由激活离子决定。但是基质玻璃与激活离子彼此间互相作用，所以激活离子对激光玻璃的物理化学性质有一定的影响，而基质玻璃对它的光谱性质的影响有时还是相当重要的。作为激光玻璃的基质玻璃，目前大多采用光学玻璃，如钡冕、硬冕、磷冕等；作为激光玻璃的激活离子，是一些稀土元素离子，如 Nd^{3+}、Er^{3+}、Yb^{3+} 等。然而并不是任何一种光学玻璃接入任何一种激活离子都适合作激光玻璃，概括起来，激光玻璃必需以下几点基本要求。

1）激活离子的发光机构中必需有亚稳态，形成三能级或四能级结构；并要求亚稳态有较长寿命，使粒子数易于积累达到反转。为使激光玻璃有较高的效率和低的振荡值，从能级机构来讲，四能级优于三能级。而当终态能级与基态能级之间能量间隔大于 1 000 cm^{-1}时，在室温下终态能级几乎是空的，因此，在室温下泵浦也易于产生粒子数反转。目前在玻璃中能产生激光激活离子见表 5.3-108，在这些激活离子中激光性能最好的是钕离子 1.05～1.08 μm 激光辐射，钕离子的 0.93 μm 和钆离子 0.312 5 μm 两个激光辐射只能在低温 77 K 实现，其他稀土离子的激光跃迁主要用于玻璃光纤。

2）激光玻璃必需有各种适当的光谱性质。其中包括吸收光谱性质，要求在激发光源的辐射光谱内有宽而多的吸收带，高的吸收系数，吸收光谱带与光源的辐射带的峰值尽可能重叠，这样有利于充分利用激发光源的能量；荧光光谱性质，一般要求它的荧光谱带少而窄，这样输出能量不致分散；同时为使吸收的激发光能量尽可能多地转化为激光能量，还要求荧光的量子效率尽可能高，内部的能量损耗尽可能小。

表 5.3-108 玻璃中的激活离子

激活离子	激光波长 /μm	跃迁	玻璃基质
Nd^{3+}	0.93	$^4F_{3/2}-^4I_{9/2}$	钠钙硅酸盐玻璃，工作温度 77 K
	1.05～1.08	$^4F_{3/2}-^4I_{11/2}$	各种玻璃和光纤
	1.35	$^4F_{3/2}-^4I_{13/2}$	硼酸盐玻璃和各种光纤
Sm^{3+}	0.651	$^4F_{5/2}-^4H_{9/2}$	石英光纤
Gd^{3+}	0.312 5	$^6P^{7/2}-^8S^{7/2}$	锂镁铝硅酸盐玻璃，工作温度 77 K
Tb^{3+}	0.54	$^5D_4-^7F_5$	硼酸盐玻璃
Ho^{3+}	0.55	$^5S_2-^5I_8$	氟化物玻璃光纤
	0.75	$^5S_2-^5I_7$	氟化物玻璃光纤
	1.38	$^5S_2-^5I_5$	氟化物玻璃光纤
	2.08	$^5I_7-^5I_8$	氟化物玻璃光纤
	2.90	$^5I_6-^5I_7$	氟化物玻璃光纤
Er^{3+}	0.85	$^4S_2-^4I_{13/2}$	氟化物玻璃光纤
	0.98	$^4I_{11/2}-^4I_{15/2}$	氟化物玻璃光纤
	1.55	$^4I_{13/2}-^4I_{15/2}$	多种玻璃光纤
	2.71	$^4I_{11/2}-^4I_{13/2}$	氟化物玻璃光纤
Tm^{3+}	0.445	$^1D_2-^3H_4$	氟化物玻璃光纤
	0.480	$^3G_4-^3H_6$	氟化物玻璃光纤
	0.82	$^3F_4-^3H_6$	氟化物玻璃光纤
	1.48	$^3F_4-^3H_4$	氟化物玻璃光纤
	1.88	$^3H_4-^3H_6$	氟化物玻璃光纤
	2.35	$^3F_4-^3H_5$	氟化物玻璃光纤
Yb^{3+}	1.01－1.06	$^2F_{5/2}-^2F_{7/2}$	多种玻璃光纤

注：除注明工作温度为 77 K 外，其余都是室温。

3）激光基质玻璃必需有良好的透明度，尤其是对激光波长的吸收应尽可能低。基质玻璃的透明度高，就能使光泵的能量充分地被激活离子所吸收，转化为激光。透明度降低就增加了基质对光泵能量的吸收，而使激光玻璃温度升高，这会带来一系列缺点。目前光泵的辐射谱带大部分位于可见光及近紫外和红外区域，所以必须选择在该区域透明的材料。在无机玻璃中以氧化物和氟化物玻璃较为适宜。基质玻璃中若含有铁、铜、铅、锰、钴、镍等过渡金属元素的化合物，在近紫外到红外都有强的吸收，会使基质玻璃的透明度下降。在玻璃中引起激光波长吸收的主要来源是杂质。

4）激光玻璃必须有良好的光学均匀性。激光玻璃的光学不均匀性使光线通过玻璃后波面变形和产生程差，促使其振荡阈值升高，效率降低，发散角增加。光学均匀性很差的区域甚至会不产生激光振荡。玻璃内部的光学不均匀性形成的原因有二种：一是局部化学成分的不同，如气泡、结石和条纹等而造成的化学不均匀性；二是由于内部应力或由于热历史不同使玻璃内务部分折射率不同而造成的物理不均匀性。应该指出：粗条纹和大面积密集细条纹的存在比少量的气泡、结石对激光性质的影响更为严重。强烈吸收激光的金属（如铂等）杂质颗粒的存在还会导致玻璃的激光破坏阈值显著降低。

5）激光玻璃必需有良好的热光稳定性。激光器工作时由于激活离子的非辐射跃迁损失和基质玻璃的紫外、红外吸收光泵的一部分光能转化为使玻璃温度升高的热能。同时，由于吸热和冷却条件的不同在棒的径向就会出现温度梯度。这些因素除导致激光玻璃的光学均匀性降低而影响激光性能外，甚至会使激光玻璃由于热力学性能不好而损坏。

激光玻璃的热光稳定性可以用热光系数 W、P 和 Q 三个参量来描述，它们的数值愈接近于零，则激光玻璃的热光稳定性愈好。一般在硅酸盐玻璃中增加钾、铷、铯等碱金属氧化物和氟的含量，或者采用磷酸盐系统的玻璃，可以获得低热光系数的玻璃。

6）激光玻璃必需有良好的物理化学性能。除了以上几点要求外，为了便于制造、加工和使用，还要求激光玻璃具有良好的物理化学性能。这包括失透倾向小，化学稳定性高，有一定的机械强度和良好的光照稳定性和热导性等。失透倾向高的玻璃给玻璃制造，尤其是大块玻璃的生产工艺带来困难，并难于得到光学均匀性高的玻璃。

5.4.2 激光玻璃的基质成分

1）硅酸盐激光玻璃 以冕牌无色光学玻璃为代表的光学玻璃化学稳定性好、力学和热力学性能优越，制造工艺成熟，是最早被开发的激光玻璃系列。这类玻璃掺钕后，受激发射截面较高，荧光寿命较长，是优秀的激光材料。与激光晶体相比，它的连续激光阈值较高，热导率较差，因此并不宜作连续激光材料；然而它的荧光寿命长，荧光半宽度大，因而储能明显优于激光晶体，用它开发了许多调 Q 巨脉冲激光器件以及锁模超短脉冲器件。组分为 $Na_2O-K_2O-CaO-SiO_2$ 的 NO_3 牌号硅酸盐激光玻璃是目前最常用的激光玻璃材料，它制作工艺成熟，玻璃尺寸最大，因而成本低廉，适宜于一般工业应用。组分为 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 的 N_{11} 牌号里硅酸盐玻璃的受激发射面较高，并可以通过离子交换技术进行化学增强，它被用于早期高功率激光系统，获得调 Q 的巨脉冲激光。

掺稀土激活离子的石英玻璃光纤是一种特殊的硅酸盐激光玻璃，除钕离子掺杂外，铒、镱、钬、铥等三价稀土激光离子在石英玻璃光纤中都获得了激光输出。其中掺铒的单模石英光纤制成的 1.54 μm 激光放大器，其波长与光通信兼容，尺寸上又有集成前景，已在光纤通信中获得广泛应用。

2）磷酸盐激光玻璃 20 世纪 70 年代，随着激光核聚变技术的高功率激光器发展的需要，开发了磷酸盐激光玻璃。当时研究发现，要实现核靶材料的聚变增益，激光器的功率必须大于 10^{12} W；为此，该激光器系统应该是超短光脉冲的多路多级系统，即要有多路激光器，每一路由一级超短脉冲的前级种子激光器和若干级后续放大器组成。根据各种激光材料的特点，玻璃激光材料不宜于作为前级种子激光，但它是后续放大级的优选材料。前级种子激光材料以掺钕氟化镱锂等激光晶体较为适宜，它们能高效率的产生 1.054 μm 的超短脉冲。为与前级波长适配，就开发了能对 1.054 μm 激光进行放大的牌号为 N_{21} 和 N_{24} 的磷酸盐激光玻璃。

掺钕磷酸盐激光玻璃具有受激发射截面大、发光量子效率高、非线性光学损耗低等优点，通过调整玻璃组成可获得折射率温度系数为负值、热光性质稳定的玻璃，特别适宜于制作聚变用的激光放大器。

除作上述激光放大用的磷酸盐激光玻璃外，还发展了一种高钕浓度、高效率的激光玻璃。磷酸盐玻璃中，随 P_2O_5 含量的增加，钕离子浓度猝灭效应减弱。根据这种特点已研制出组成近似为 $LiNd_xLa_{1-x}P_4O_{12}$ 的高钕浓度激光玻璃。其钕浓度高达 2.7×10^{12} cm^{-3} 时，量子效率仍未明显下降。用这种激光玻璃制成的 φ6.3 mm×70 mm 的激光棒，在输入 200 J 时，绝对效率达 6.3%，是优秀的高效激光玻璃材料。

3）氟磷酸盐激光玻璃 氟磷酸盐激光玻璃也是应激光核聚变的需要而开发的。位于前级种子激光的氟化物晶体适配，配置了氟磷酸盐激光玻璃。掺钕的氟磷酸盐激光玻璃的

激光波长与前级种子激光更接近，而且它有更低非线性折射率，因而在高功率密度时，光损耗极低，并且能保持较高的受激发射截面和高的量子效率，是一种极为优秀的激光玻璃材料。该玻璃的主要组成为 AlF_3-RF_2-Al(PO_3)-$NdPO_3$，式中R为碱土金属。含氟的组成对坩埚材料腐蚀较重，而且在高温时氟容易与水汽反应形成难溶的氟氧化物，因此这类玻璃中往往存在许多微小的固体夹杂物，使激光损伤阈值下降，难以在高功率激光器中应用。

4）氟化物激光玻璃　氟化物激光玻璃也是应激光核聚变的需要而开发的，其激光波长也与前级种子激光接近，而且发光量子效率高，是一种优秀的激光介质。然而，它也和氟磷酸盐玻璃相似，存在微小的固体包裹物，难以在高功率激光器中使用。

此外，氟化物激光玻璃从紫外到中红外有极宽的透光范围，这为激光波长在近紫外或中红外的一些激活离子掺杂，制作新激光波长激光器提供了良好的条件，这种研究目前仍在进行中。

氟化物玻璃的组成可分为两类，一类是氟铍酸盐玻璃，另一类是氟锆酸盐玻璃。掺钕氟铍酸盐的组分为 BeF_2-KF-CaF-AlF_3-NdF_3，它的非线性折射率非常低，受激发射截面比氟磷酸盐玻璃还要高，也能掺入很高的钕离子浓度而没有明显的浓度猝灭效应。但是含铍玻璃剧毒，给玻璃的制备和加工带来很大困难，使其应用难以推广。

锆酸盐玻璃是一种超低损耗的红外光纤材料，在中红外区具有很高的透过率。近年来光纤激光器工作物质得到了很大发展，除钕以外，许多其他稀土离子，如铒、铥、氟锆酸盐玻璃光纤中都获得了激光输出。特别是在半导体激光管商品化后，它可以用大功率半导体激光器作为高效的泵浦源，在掺稀土离子的玻璃光纤中获得被称为双光子吸收上转换激光输出，制作成激光波长分别为455 nm蓝紫光、488 nm蓝光、550 nm绿光等可见光全固化光纤激光器，对发展高效可见激光器具有特别重要的意义。

5.4.3 激光玻璃的制造工艺

激光玻璃与光学玻璃有一些共同的要求。光学玻璃已有几百年的发展历史，有很成熟的制造工艺。激光玻璃的制造就是在光学玻璃工艺基础上发展起来的。激光玻璃制造工艺必须解决下列四个问题。

1）制造大尺寸棒状玻璃。钕玻璃棒尺寸已达2 m，在成形方法上必然有自己的特点。除对光学玻璃浇注成形方法进行改进外，发展了池炉熔炼及间歇式坩埚底部拉棒工艺。

2）降低非激活吸收。目前钕玻璃中1.06 μm波长上的非激活吸收已降到0.001 cm^{-1}，在制造过程中必须提高原料的纯度，减少配料及熔制时的污染，选择高纯耐火材料并提高耐火材料的抗玻璃侵蚀性能。必须使玻璃中主要有害杂质的含量降低到百万分之几。

3）避免铂及其他夹杂物。为获得高质量的激光玻璃，采用铂器皿及铂搅拌器熔化玻璃。但是在高能激光作用下玻璃中铂颗粒成为破坏中心，引起棒的破裂。所以又发展了陶瓷坩埚熔炼工艺，同时也对铂坩埚熔炼工艺进行改进，避免铂颗粒进入玻璃中。

4）提高光学均匀性。为减少因化学组成差异引起的不均匀性，对熔炼规程，搅拌器形状、运动方式及成形方式进行了研究。

下面分别叙述几种玻璃制造工艺。

1）铂坩埚熔炼　光学玻璃制造中，用铂坩埚熔炼制造优质玻璃是一种成熟的熔炼方法。钕玻璃制造初期也采用铂坩埚熔炼。由于不存在对坩埚侵蚀所引起的化学不均匀和引入杂质，可制造尺寸大，损耗小的光学均匀玻璃。其制造工艺如图5.3-57所示。

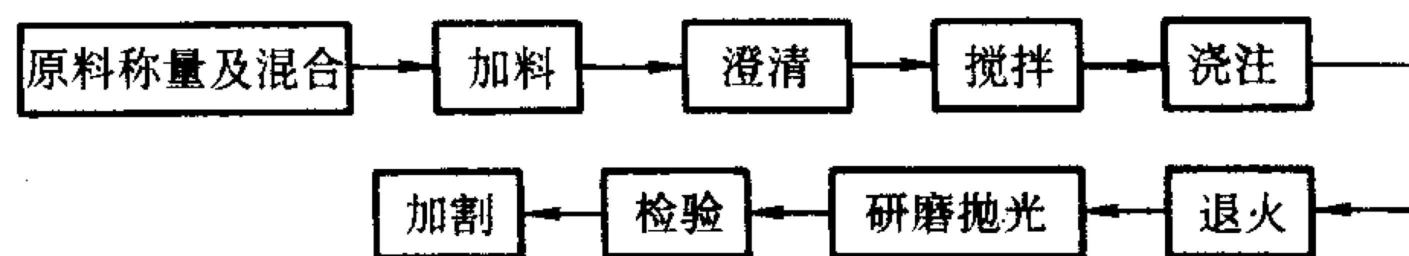
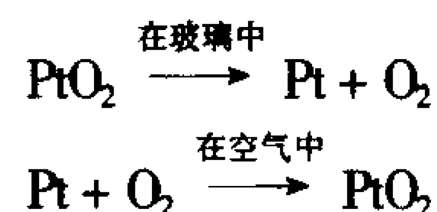


图5.3-57　铂坩埚熔炼工艺

2）铂坩埚熔炼的改进　早已发现了铂坩埚熔炼的光学玻璃中有铂夹杂物，由于铂颗粒微小，没有影响一般光学系统的质量。随着激光器输出能量的增加，研究者发现玻璃中的铂颗粒是引起棒破坏的主要原因。铂颗粒形状极不规则，大小不等。线度最大可达几十微米，最小的不到一微米，从激光破坏点进行电子探针检验和光谱分析的结果证明有铂的存在，引起了对铂来源的研究。最初认为从铂坩埚熔炼玻璃引入铂颗粒有下列几种可能性：①机械磨损；②铂在玻璃中溶解后再沉淀；③铂被氧化和氧化物还原。但是从试验中经过仔细的检验，发现铂表面并无机械磨损。铂颗粒是纯铂而非侵蚀所生成的铂合金。而且在保持高温的 K_2O-BaO-SiO_2 玻璃中，铂的溶解度只有 $1/10^{10}$，从而排除了前二种可能性。

从现有数据可证明铂在空气中高温保持时，能形成铂的氧化物。这些铂氧化物落到玻璃液又重新还原成颗粒状的铂。其反应如下



$$PtO_2 \xrightarrow{\text{在玻璃中}} Pt + O_2$$
$$Pt + O_2 \xrightarrow{\text{在空气中}} PtO_2$$

图5.3-58是在不同温度的空气中，铂失重的情况。在没有 O_2 的气氛中（如 N_2）加热铂没有失重。在含氢的还原气氛中熔炼玻璃时，铂会和原料中的ZnO、PbO、Sb_2O_3 等氧化物作用生成共融化合物。其熔点低于玻璃的澄清温度。这些合金进入玻璃后重新生成ZnO和 Sb_2O_3，而Pt则成为颗粒而存在于玻璃中。

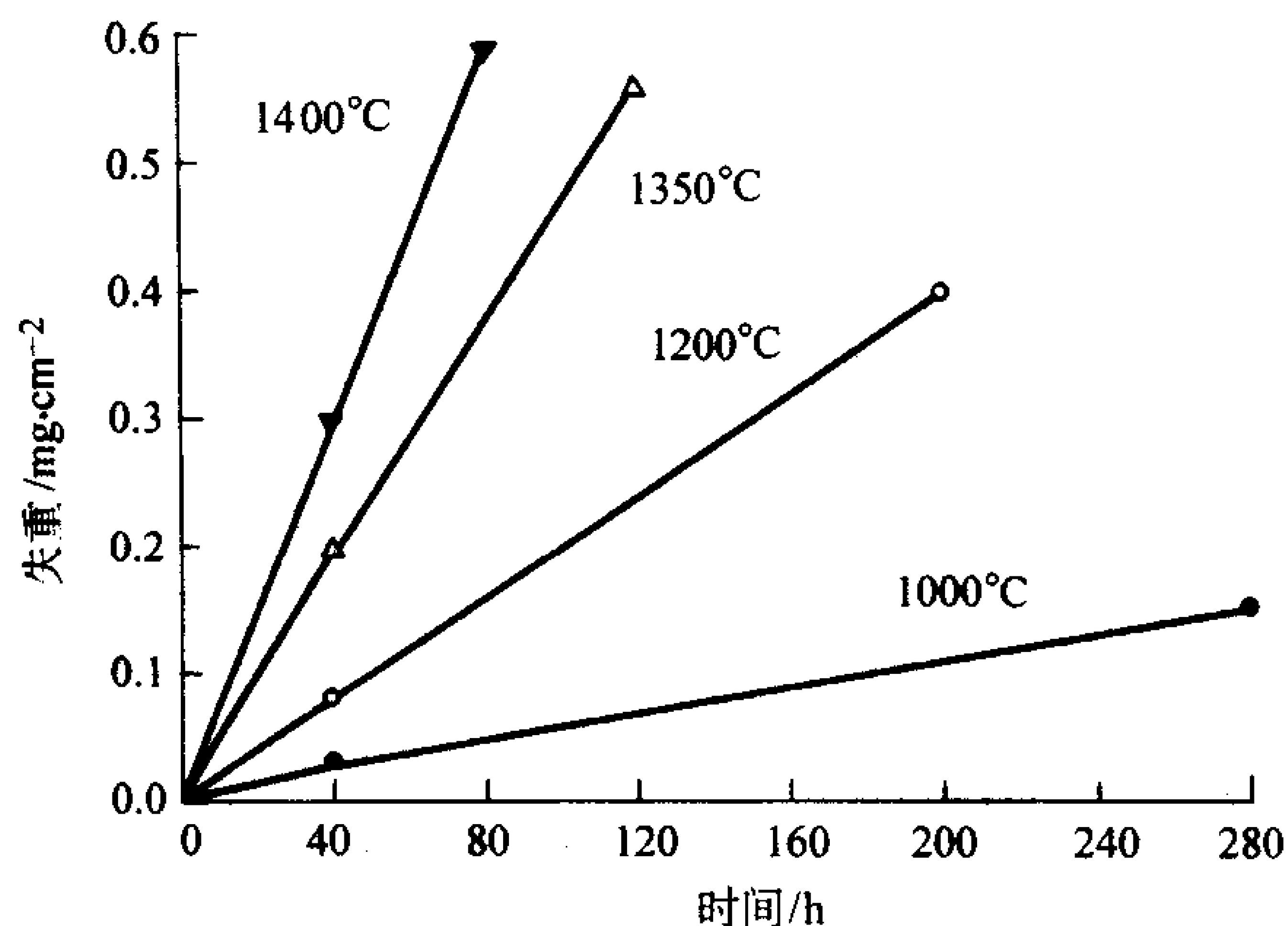


图5.3-58　铂的高温失重

最初用作铂保护气氛的气体是 N_2，但因 N_2 气中存在少量的氧气（1%以下），使铂仍然不能避免氧化。后来有人试验采用二氧化碳与一氧化碳混合气体作保护气氛，并利用一氧化碳来除去气氛中残存的氧气。也有人用氩气气氛来保护，后面两种方法比用 N_2 能更有效地除去玻璃中的铂颗粒。

3）池炉熔炼　池炉熔炼用于大量生产固定品种的钕玻璃。典型的连续熔炼池炉包括五个互相连续的部分。

① 将混合均匀的配合料熔化为玻璃的熔化池。

② 除去玻璃中气泡的澄清池。

③ 均匀玻璃液的搅拌池。

④ 玻璃流出系统使玻璃在一定温度下沿着管子流出，并能控制玻璃温度。

⑤ 浇注成形。

为提高玻璃均匀性，澄清池、搅拌池及成形系统均采用铂材料。已用这种装置拉制了直径 4 cm 的长玻璃棒。玻璃的均匀性很好，10 cm 长范围内折射率差在 1×10^{-6} 以内。这种工艺的缺点是玻璃中存在铂颗粒。

4）陶瓷坩埚熔炼　在光学玻璃生产中，许多高质量光学玻璃也都采用陶瓷坩埚熔炼。陶瓷坩埚熔炼工艺过程与铂坩埚熔炼相似。陶瓷坩埚熔炼钕玻璃时，关键在于克服耐火材料溶解所产生的条纹，以制造大尺寸的优质玻璃；同时，还必须克服杂质所引起的非激活吸收。

必须选择合适的耐火材料制造坩埚及搅拌器。这种材料必须有纯度高，抗玻璃侵蚀性能好，侵蚀产物容易溶解在玻璃中等特点。一般采用铝硅酸盐耐火材料，有时也采用刚玉材料或熔石英材料。陶瓷坩埚熔炼是目前生产激光玻璃的主要方法。从已发表的资料可知，目前熔炼钕玻璃的坩埚体积已达到 400 L，玻璃量达到 1 t。但经过挑选后，能够符合规格尺寸为 $\phi75$ mm×800 mm 的玻璃成品率只有 6%～8%，这充分说明还需要进行大量的工艺改进工作。陶瓷坩埚熔炼的钕玻璃存在着一个较严重的缺点是对 1.06 μm 的光吸收较高，目前商品玻璃只能达到 $0.2\sim0.3\%\mathrm{cm}^{-1}$。

除了使用燃料加热炉外，也有用高频电炉熔炼激光玻璃的。使用的坩埚为石英坩埚及陶瓷材料坩埚。

5.4.4 激光玻璃质量指标

激光玻璃仍处在发展之中，玻璃的光谱、光学、激光和物化性质仍在不断地改进提高。各制造单位列入激光玻璃产品目录中的性质不一，较完整的包括以下项目。

激光性能：受激发射截面、比增益系数、主荧光峰值波长、荧光线宽、特定 Nd^{3+} 浓度下的荧光寿命、特定脉宽下的体伤阈值和表面损伤阈值，有时也列入一定尺寸玻璃棒的阈值输入能量和激光效率。

光学性能：激光波长的折射率、n_d、ν 非线性折射率、折射率温度系数、光程温度系数（热光系数 W）、应力热光系数、双折射热光系数、光弹系数、应力光学系数。

力学性能：密度、弹性模量、剪切模量、泊松比、硬度。

化学性质：水稳定性、酸稳定性、抗大气稳定性。

热性质：室温附近的热膨胀系数、热导、比热、转变温度、软化点。

除激光效率、破坏阈值以外，上述性质主要取决于玻璃成分，受制造工艺影响不大。而另一类性质主要由制造工艺决定，用以衡量玻璃的制造质量。激光玻璃质量虽有制造厂规定的通用标准，但更多的是由制造和使用单位双方共商。一般包括下列各项。

1）激光输出波长的损耗系数　采用各种方法测量玻璃在激光输出波长的透过率，扣除反射损失后，换算为玻璃的损耗系数，包括玻璃中的吸收和散射。优质激光玻璃的损耗很小，必须采用光程长的样品。测量系统包括单色仪、准直光学系统和接收器。测得玻璃在 1.06 μm 左右的透过率后，按下式计算损耗系数。

$$\alpha=\frac{1}{l}\left\{2\ln\left[1-\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2\right]-\ln T\right\}\qquad(5.3\text{-}21)$$

式中，l 为样品长度；n 为玻璃在 1.06 μm 的折射率；T 为待测样品的光透过率。

也可采用比较法，测量长度不同的玻璃样品，以校正反射损耗，用下列公式计算。

$$\alpha(\ln T_1-\ln T_2)/(\ln Th_2-\ln Th_1)\qquad(5.3\text{-}22)$$

式中，T_1、T_2 为样品 1、2 的测量透过率；Th_1、Th_2 为样品 1、2 的厚度。

优质激光玻璃 α 的值在 $0.1\%\mathrm{cm}^{-1}$ 左右。

2）气泡　缺少严格的测量方法和标准。我们采用我国光学玻璃中的气泡测量方法，以每升中气泡数衡量。Schott 厂按照该厂的无色光学玻璃气泡标准制定，规定不得含直径大于 0.2 mm 的气泡，按每 100 cm³ 玻璃中直径大于 0.05 mm 气泡的截面积的总和定级。激光玻璃气泡要求相当于光学玻璃中的零级，即每 100 cm³ 玻璃中气泡总截面积小于 0.03 mm²。大致是 100 cm³ 玻璃中可含一个直径 0.2 mm 或 4 个直径 0.1 mm 的气泡。磷酸盐和氟磷酸盐玻璃中气泡都很少。

3）应力双折射　总是采用偏光仪测量双折射所引起的光程差。对片状激光玻璃，除测量端面应力外，还测量大面应力双折射，用应力双折射光程差的绝对值和分布均匀性衡量。Schott 厂的标准为光程差小于 $D/30$（nm/cm），D 为直径，用 mm 表示。标准最小值为 0.5 nm/cm。

由于精密退火技术的提高，我国制造的大尺寸激光玻璃的应力双折射都在 1 nm/cm 以下。

4）OH—引起的吸收　硅酸盐玻璃和氟磷酸盐玻璃中的 OH—易于消除，只有磷酸盐玻璃才用此衡量玻璃的质量。OH—含量用 3.5 μm 左右的光吸收系数衡量。用一般红外光谱仪测量透过率、修正反射损耗后按样品厚度计算光吸收系数。大部分磷酸盐玻璃的吸收系数小于 10 cm^{-1}，最低可达 2 cm^{-1}。

5）光学均匀性　光学均匀性指一块玻璃中的折射率差，因检测方法不同而制定各种分级标准。大尺寸激光玻璃往往是规定光学加工后光学元件的波面畸变。优质激光片或激光棒应达到单程透过后波面畸变为 $\lambda/4$，有些甚至达到 $\lambda/6$。波面畸变由折射率不均匀 Δn 和表面加工不精确所产生。高精度光学加工使平面度达到 $\lambda/10$ 以下，若忽略表面加工不良的影响。将波面畸变归结于 Δn，以 $\phi90$ mm×370 mm 玻璃棒要求波面畸变 $\lambda/4$ 为例，要求 $\Delta n=0.7\times10^{-6}$；口径 0.5 m、厚度 4.5 cm 的玻璃板，要求波面畸变 $\lambda/10$ 时，$\Delta n=4\times10^{-5}$。相对于玻璃的几何尺寸，后者要求更严格，制造上更困难。Schott 对玻璃棒制定了下列标准，认为口径与长度等价，允许的透过波面变形丑符合下列公式

$$H\leqslant DL/5\times10^4\qquad(5.3\text{-}23)$$

式中，H 为波长 1.06 μm 的波面畸变，λ；D 为玻璃棒直径，mm；L 为玻璃棒长度，mm。

根据这一要求，允许的 H 值为

$\phi6.35\times76$ mm　$H\leqslant0.1\lambda$

$\phi25\times400$ mm　$H\leqslant0.2\lambda$

$\phi90\times190$ mm　$H\leqslant0.34\lambda$

为区别玻璃折射率不均匀 Δn 和表面加工不良而引起的畸变，我们采用激光全息干涉法测量。光学元件成品也用干涉仪检验。口径 30 cm 的激光全息干涉仪和 Zygo 干涉仪检验结果表明，口径 70 mm 的玻璃棒和 40 cm 玻璃片，Δn 皆小于 2×10^{-6}。对光学均匀性要求极高的激光玻璃，都需经过严格检验确定不残留任何条纹。小区域内局部条纹的存在使波面局部畸变。与大面积均匀畸变不同，它无法用光学加工“修补光程”的方法补偿。为防止出现这种现象，要求波面畸变的梯度小于 $\lambda/10$。

5.4.5 常见激光玻璃的性能参数

最早实现激光输出的是掺钕钡冕玻璃，因为它是当时光学质量最好的无色光学玻璃，可以获得较低的激光损耗。之后，几乎对所有的无色光学玻璃都进行了掺钕激光试验，由于钕离子的优秀激光辐射特性，所有的光学玻璃都实现了激光输出。紧接着，掺铒的激光玻璃、掺镱的激光玻璃也相继研究成功。掺铒激光玻璃能实现 1.54 μm 波长的激光，对人眼安全，又处于通讯窗口，可以应用于通信和测距仪等方面。2002 年 6 月我国首次利用自己制备的 Er，Yb 共掺磷酸

盐玻璃实现了稳定的连续激光输出。EP6是一种新型的镱铒共掺的磷酸盐激光玻璃。它和Kigre公司生产的QE-7S玻璃的性质相当，但由于我国处水工艺的先进性，其荧光寿命高达9 ms。掺镱的激光玻璃，储量效率高，荧光寿命长，在半导体列阵泵浦的高功率激光装置上具有很大发展潜力。另外它有较宽吸收和荧光光谱，可作为飞秒级超短脉冲激光和可调谐激光的工作物质。

这些成果的研制成功，广泛的推动了调Q、锁模等超短脉冲技术、激光核聚变技术以及光通讯技术的发展。

表5.3-109列出了目前几种性能比较稳定，应用比较广泛的几种激光玻璃，它们的激活离子都是三价稀土离子。表中还列出了它们的一些主要性能。

表5.3-109 几种典型激光玻璃的性能

性能	钕离子							铒离子	镱离子	
玻璃型号	N03	N11	N21	N24	N31	LEP	B101	EP6	YP1	YB1
激活离子浓度（摩尔质量）/%	1.2	1.2	1.2	1.2	2.26	2.0	6.2		16.1	13.75
受激发射截面/cm^2	1.4×10^{-20}	2.5×10^{-20}	3.5×10^{-20}	4.0×10^{-20}	4.0×10^{-20}	2.8×10^{-20}	3.2×10^{-20}	0.8×10^{-20}	14.51	16.8
荧光寿命/μs	580	310	350	310	340	405	271	9 000	2 200	850
激光波长/μm	1.062	1.062	1.054	1.054	1.054	1.054	1.048	1.54	1.54	1.54
荧光半高宽/nm	29	33	26.5	25.5	20.1	26.2	19.4		506	518
折射率 n_d	1.522 1	1.560	1.574	1.543	1.535	1.480	1.346	1.532	1.52	1.64
色散系数 ν	59.8	58.0	64.5	66.6	66.2	83.9	96	65	64.5	58.6
折射率温度系数/℃$^{-1}$	16.4×10^{-7}	24×10^{-7}	-53×10^{-7}		-43×10^{-7}	-79×10^{-7}		-47×10^{-7}	-53×10^{-7}	-80×10^{-7}
非线性折射率/esu	1.8×10^{-13}	2.1×10^{-13}	1.3×10^{-13}	1.2×10^{-13}	1.1×10^{-13}	0.69×10^{-13}	0.32×10^{-13}	1.2×10^{-13}	1.48×10^{-13}	1.96×10^{-13}
热膨胀系数/℃$^{-1}$	88×10^{-7}	95×10^{-7}	117×10^{-7}	156×10^{-7}	107×10^{-7}	57×10^{-7}		130×10^{-7}	108×10^{-7}	65×10^{-7}
转变温度/℃	590	465	510	370		420		442	430	609
软化温度℃	660	500	535	410		465		470	473	650
密度/（g/cm^3）	2.51	2.61	3.38	2.95	2.83	3.52		3.15	2.95	3.99

5.4.6 激光玻璃的应用

激光玻璃主要应用领域之一是中小输出激光器的工业应用。国内已用于加工、测距、医学、农业和科研等方面。图5.3-59～图5.3-62列出了几种常见激光玻璃照片。

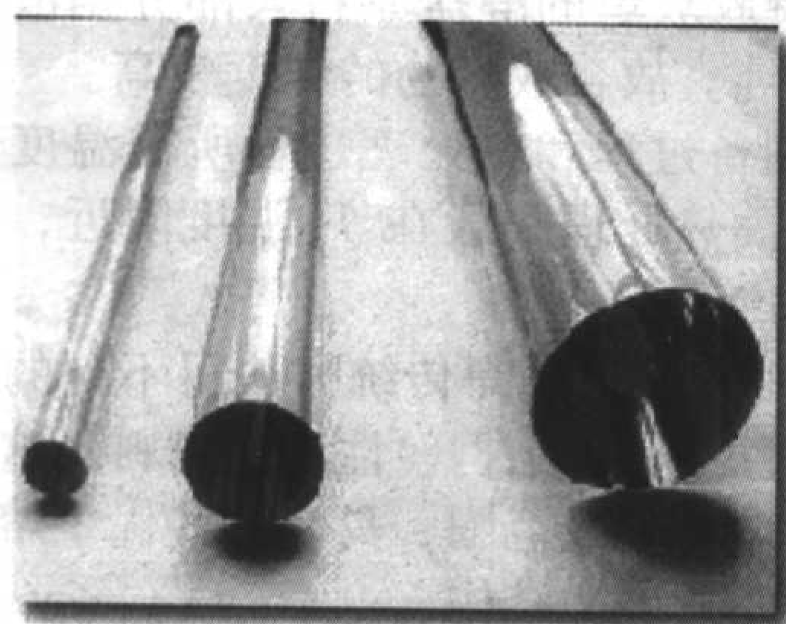


图5.3-59 N31型掺钕磷酸盐激光玻璃

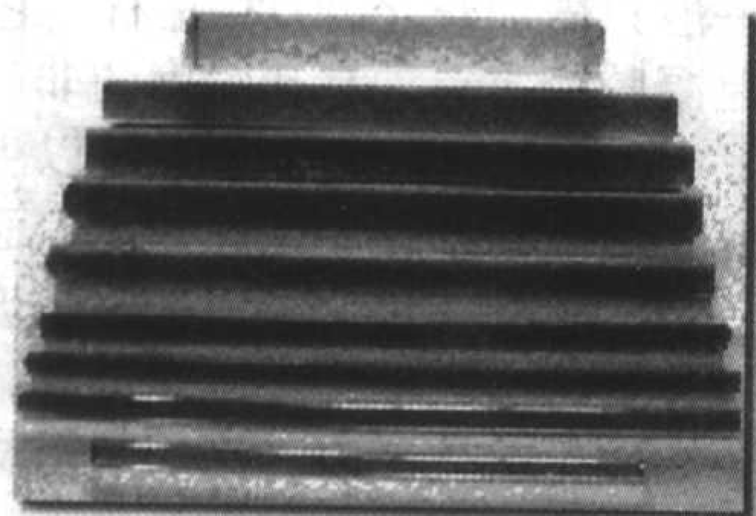


图5.3-60 N21型掺钕磷酸盐激光玻璃

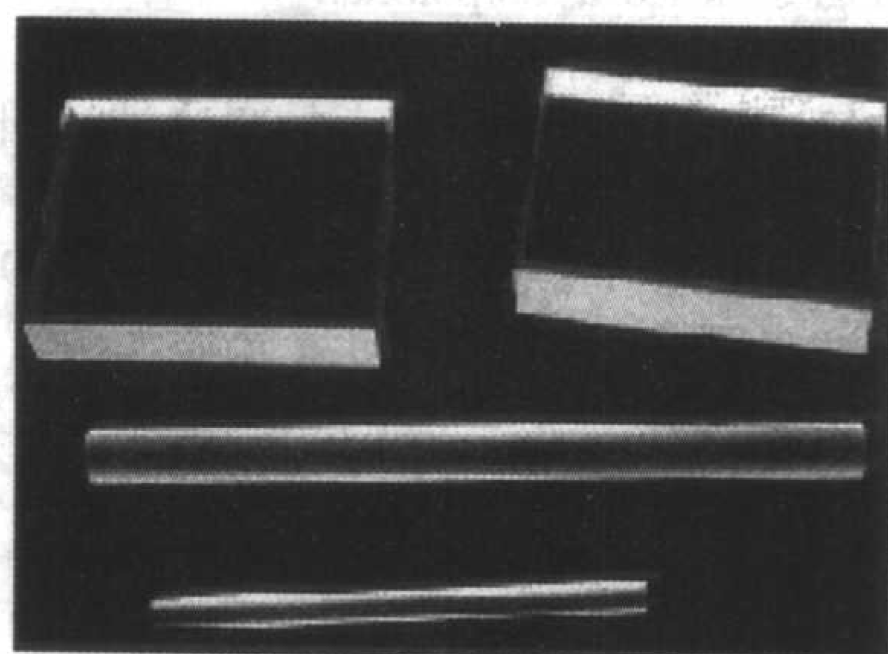


图5.3-61 掺铒磷酸盐激光玻璃

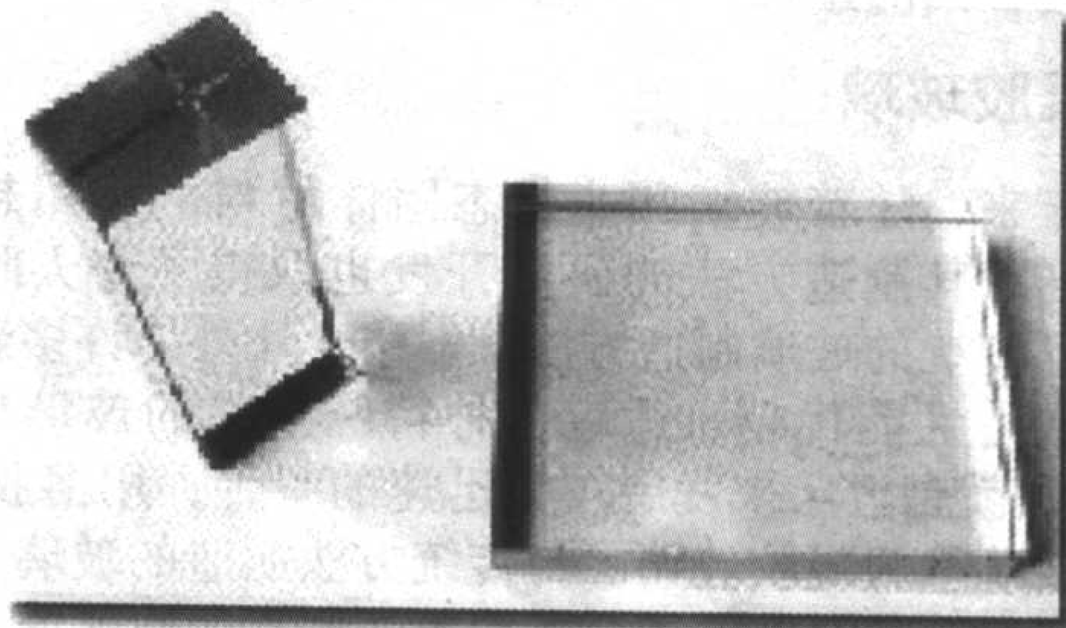


图5.3-62 掺镱激光玻璃

玻璃激光器的最早工业应用是激光加工，激光的独特性能使它可加工高熔点、高硬度和脆性材料。激光加工的科研工作开展较早，实际工业生产上的应用在20世纪70年代以后，上海钟表元件厂等共13家工厂采用钕玻璃激光器打孔，年产6亿粒手表宝石轴承。西安，天津、上海、南京等地用钕玻璃激光器加工拉丝模，均投入生产。已开展化纤喷丝头、

喷丝板的打孔试验，成功地用于要求较低的喷丝板加工。吉林柴油机厂用钕玻璃激光器加工柴油机喷油嘴，在镍铬材料上加工 $\phi0.25$ mm×2.3 mm孔。上海光明打火机厂从1975年开始用钕玻璃激光器加工气体打火机阀杆气眼，已用于生产。

激光焊接与打孔不同，为使表面熔融，要求脉宽较大而峰值功率较低，光束稳定。激光焊接金项链已在上海地区使用。铱金笔尖后圆筒缝隙焊接已形成年产600万只笔尖的生产能力。电子学元件的焊接已进行许多工业性试验，不少地方形成生产能力。

激光动平衡去重的研究开始于1972年，国内不少单位参加研究。解决了每分钟六万转高速旋转陀螺去重，钕玻璃激光陀螺仪动平衡机已批量生产提供使用。

玻璃激光器用于重复频率较低的测距和大地测量中，测程500~1 000 m、精度±5 m，重复频率2~6次/min的激光测距仪已批量生产；测程50~2 000 m、精度±1 m、2次/min的无标尺地形仪已提供使用，与经纬仪结合，用于测绘地形图和工程勘探。

国内不少单位研制激光微区光谱仪，芜湖制造的激光显微光谱仪使用输出兆W级的玻璃激光器，取样直径30~200 μm，灵敏度±10^{-10}~10^{-12} g、福建研制的激光显微分析仪使用输出10~14 J的玻璃激光器，分析孔径15~30 μm，绝对灵敏度10^{-10}~10^{-12} g。国内已用钕玻璃更换Zeiss的LMA－L激光显微光谱仪中的玻璃元件。

玻璃激光器的工业应用很广泛，除已投入生产的项目以外，不少仍处于研究和工业试验阶段。由于玻璃激光器较容易输出较大的能量或功率，易于得到光学质量优越的玻璃棒，价格便宜，存在着广泛的应用前景。

激光玻璃的第二大应用领域是激光核聚变研究领域。美国劳伦斯利费莫尔国立实验室（LLNL）的John Nuckolls首先提出采用激光来触发聚变反应。由于红宝石激光器不能胜任，因此玻璃化学专家和激光物理专家共同研制出一种堪当此重任的玻璃。以John CamPbell为首的LLNL研究组Schott Glass Technologies和Hoya Corporation等合作伙伴共同开发出一种生产无铂夹杂物的含钕磷酸盐玻璃的方法。剩下的问题是怎样实现触发聚变所需的足够大的激光器，研究人员对其建立的新一代激光系统寄予厚望，其中包括LLNL的NIF（National Ignition Facility）系统。后者至少拥有192条辐射轴，约需3 500块光学质量无可挑剔的激光玻璃板。该系统始建于1997年，于2003年完工。法国原子能委员会（CEA）同样准备在法国的波尔多附近建造相同的激光器，取名叫“兆焦耳激光器”。兆焦耳激光器至少发射240条射线，约需4 500块激光玻璃板。

由于激光玻璃具有明显的军事价值和科学意义，越来越多地引起各国的重视，预示着更大的发展。

5.5 凝胶玻璃

近年来，随着玻璃和非晶态固体材料的应用越来越广泛，人们对其制造方法的研究开发也取得了令人瞩目的进展，除了传统的玻璃制造方法——熔化法外，许多新的方法都可以制得性能优越、适应各种特殊要求的玻璃材料，溶胶-凝胶法就是近年来发展较为迅速的一种，用溶胶-凝胶法制得的玻璃称为凝胶玻璃。与传统方法制造的玻璃相比，凝胶玻璃具有制备温度低，设备简单，制得的玻璃纯度高，均匀性好，成玻范围广等优点，特别对那些非混熔区组分或高熔点玻璃来讲，传统的玻璃熔制方法是无法比拟的。譬如，高含量ZrO_2玻璃具有优良的抗碱性能。但由于ZrO_2熔点很高，用熔化法制取这种玻璃非常困难。然而，用溶胶-凝胶法却成功地得到了薄膜、纤维和小块玻璃。

按照所使用原料的不同，凝胶玻璃的制取方法大致可分为两种。一种是以由四氯化硅火焰水解得到的二氧化硅微粉为原料，将其溶于适当的溶剂中制成胶体SiO_2溶胶，继而进行溶胶-凝胶-玻璃的转化过程。另一种方法是由金属醇盐的水解-缩聚制取“有机-无机凝胶”，继而进行凝胶＋玻璃转化，称作醇盐溶胶—凝胶法。由于元素周期表中三分之二以上的元素都能制成醇盐，故醇盐溶胶-凝胶法的应用范围远比胶体SiO_2溶胶-凝胶法广，近十几年来发展极为迅速。已经获得了多方面的实际应用，潜在应用前景十分引人注目，在后续章节中我们将重点介绍醇盐溶胶-凝胶法制备玻璃的原理、技术和应用等方面的研究成果。

人们对于凝胶玻璃的研究始于140多年以前。1844年，Ebelmen首次研究了Si$(OC_2H_5)_4$的水解和缩聚反应并制造出密度为1.77 g/cm^{3}的干凝胶，这种干凝胶硬度相当大，能在玻璃上划出痕迹。Ebelmen虽然没有能把得到的干凝胶进一步转化为玻璃，但他的这项工作实际上奠定了用溶胶-凝胶法制备玻璃态材料的实验基础。

20世纪30年代末期，出现了用溶胶-凝胶法制造单组分氧化物涂层薄膜的专利。60年代，H.Schroeder广泛研究了用溶胶-凝胶法制取的单组分和多组分氧化物涂层薄膜的物理性质。1959年，用此法制造了火车头的后景反光镜涂层，1964年制造了消反射涂层，1969年则制造了窗玻璃的遮阳涂层。直到60年代末期和70年代初期，由于电子学、通信技术、能源技术及其他高技术领域对新材料的要求越来越强烈，凝胶玻璃才开始进入突飞猛进的发展阶段。这一新的发展阶段的开始是以R.Roy和H。Dislich的工作为标志的。

1969年，R.Roy将用溶胶-凝胶法制得的湿凝胶烧结成SiO_2玻璃小片。1971年，H.Dislich将所制得的干凝胶粉末在620℃下热压得到直径达数厘米的硼硅酸盐（Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2）玻璃片，其性质与用熔化法制造的玻璃相近。自此以后，通过广泛和逐步深入的研究，用溶胶—凝胶法合成了大量玻璃态材料。图5.3-63给出了迄今为止在凝胶玻璃中已经使用过的元素（斜线覆盖部分）。

5.5.1 凝胶玻璃的特点

与传统方法制得的玻璃相比，凝胶玻璃具有以下优点。

1）凝胶玻璃的制备方法是利用溶液中的化学反应，原料可在分子水平上均匀地混合，所得产物均匀性高，对多组分玻璃而言优点更显突出。

2）制备凝胶玻璃的醇盐原料大部分是液体，能溶于醇类中，易于提纯。故合成产物的纯度较高。

3）凝胶制备过程和热处理过程所需温度低，一般在近于室温下进行。热处理一般在T_g温度附近，大大低于相应玻璃的熔化温度。

4）溶胶-凝胶法可制得传统方法得不到的新型非晶态材料或者具有特殊成分、结构、性质的材料。这些材料的化学组成超出普通玻璃形成范围、具有某些优于熔化法玻璃的性质和不同的结构或显微结构。

表5.3-110给出了用溶胶-凝胶法合成的一些具有特殊成分、结构和性质的非晶态固体例子。所得凝胶本身是一种具有多孔结构的非晶态材料，其中含有某些未反应物质和反应的游离产物。一般只需加热至400℃左右，它们就可以从凝胶中除去，于是凝胶变成一种高孔隙度的非晶态氧化物。对某些系统来说，这种多孔非晶态结构可以保持到700℃以上。因此，用此法可以制取孔隙度高、比表面大、高温稳定的氧化物材料。尽管这种氧化物材料并不是玻璃，却是实实在在的非晶态固体。将它们作进一步热处理，要么形成气孔很少的玻璃，要么发生晶化形成有用的陶瓷材料，这无论在科学研究上还是在实际应用上都很有意义。

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Nc
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ao	104 (Ung)	105 (Ung)													

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

图 5.3-63 凝胶玻璃中已使用的元素（斜线覆盖部分）

凝胶玻璃的主要缺点是原料价格高，不适合用于大规模生产玻璃。但在制造大面积薄膜时，成本已降低到可与其他方法竞争的水平。联邦德国 Schott 玻璃厂已建成在 5 m×5 m 的浮法平板玻璃上涂制 ITO（In_2O_3-SnO_2）薄膜的自动流水线。对于成本并不重要的特种材料，溶胶-凝胶法更加适用。

凝胶玻璃的另一些缺点是制备过程中收缩大，不易制成大块玻璃产品，材料中残余气孔、残余羟基（OH）和残余碳含量一般都比熔化法制得的玻璃高。对于这些问题，有的已经有了解决方法，有的正在加紧研究。

表 5.3-110 用溶胶-凝胶法合成的一些特殊非晶态固体

类型	举例
1）扩展玻璃形成范围	ZrO_2-SiO_2，$Fe_2O_3-SiO_2$
2）避免分相	$SrO-SiO_2$，$La_2O_3-SiO_2$，TiO_2-SiO_2
3）避免高黏度和高温	$Nd_2O_3-SiO_2$，ZrO_2-SiO_2
4）制取高气孔率非晶态氧化物	SiO_2，$Al_2O_3-SiO_2$，Al_2O_3
5）有机改性硅酸盐	烷基、苯基、环氧基等有机基团与 Si 相连
6）有机聚合物-氧化物复合材料	PMMA $-SiO_2-SiC$
7）导电凝胶	V_2O_5

5.5.2 凝胶玻璃的制备

凝胶玻璃的制备过程可归纳为溶液＋溶胶＋凝胶＋玻璃。图 5.3-64 是用此法制取不同形态玻璃态材料的步骤流程图。

首先，将醇盐原料溶于适当的溶剂（例如乙醇）配制成均匀透明的溶液。为使醇盐发生水解、缩聚反应并调节反应速度，向溶液中加入水和催化剂。为促进反应均匀地进行，防止沉淀发生，可采取搅拌、迴流措施。

通过不同的途径可将溶胶转变成具有不同外形的凝胶。随着放置时间的增长，溶胶黏度逐渐增大，最后固化成凝胶块，如图 5.3-64 中的左面一条流程所示。但如果要制取纤维状凝胶，拉制操作必须从适当的黏度开始，这时黏度一般为 1 Pa·s 左右，这一过程如图 5.3-64 的中间一条流程所示。如要制取薄膜，则要根据所要求的膜厚适当选择溶胶的黏度。用于制取薄膜的溶胶黏度应比拉制纤维时低很多，图 5.3-64 中右边一条流程已经反映出这一点。制取薄膜的方法有浸渍法、甩胶法和喷涂法等，以浸渍法应用最普遍。此法优点是基底两面涂膜一次完成，调节溶胶的黏度和提拉速度，单次涂膜操作可得膜厚 50～300 nm，如欲得到更厚的膜层，可采用多次浸渍法。

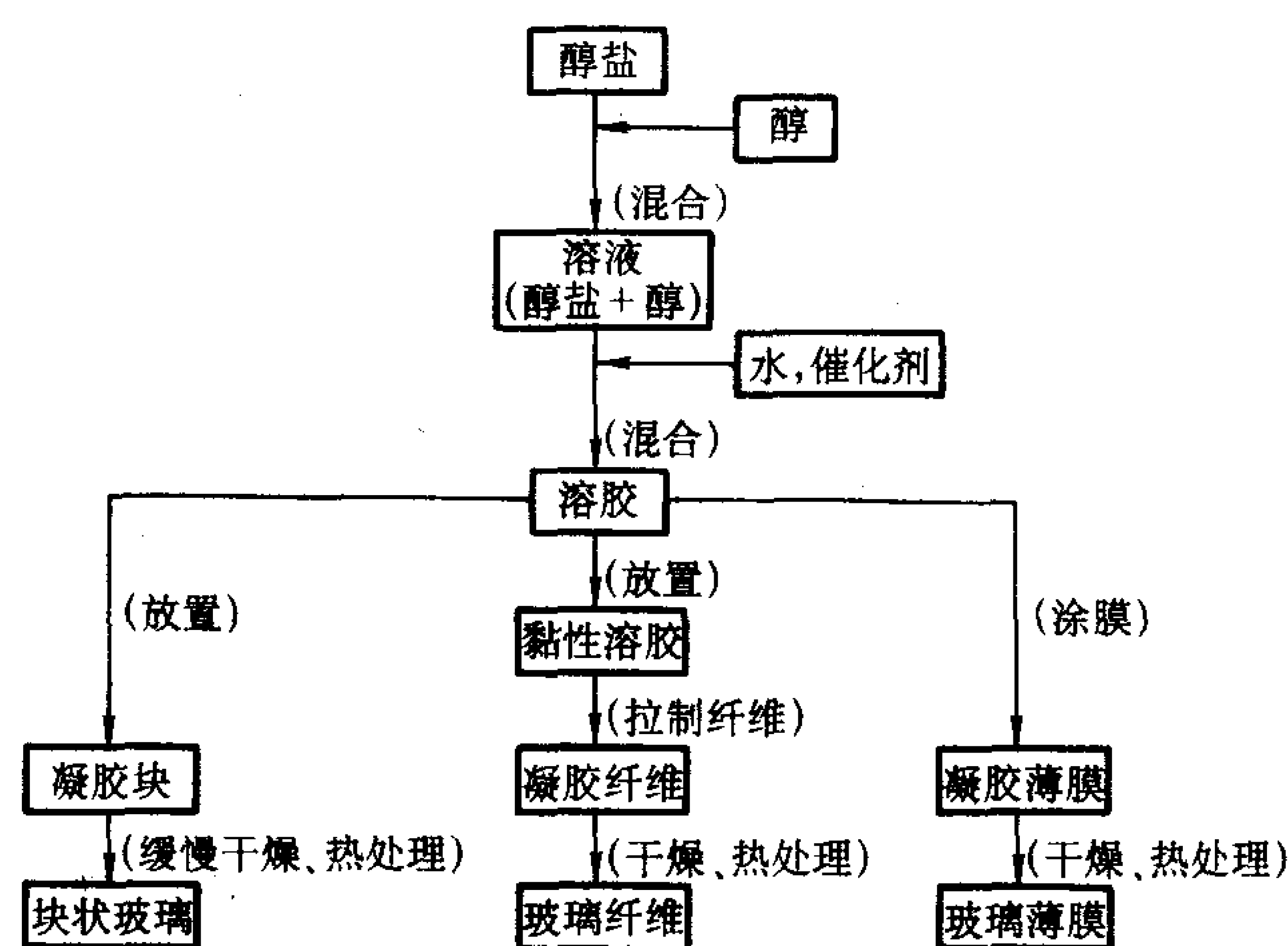


图 5.3-64 凝胶玻璃的制备过程

凝胶向玻璃的转变是通过干燥以后进行热处理实现的。所需的热处理温度比相应玻璃的熔化温度低得多，一般稍稍超过玻璃转变温度 T_g 即可。因此凝胶玻璃的制备方法也被称为玻璃的低温合成方法。

5.5.3 凝胶玻璃的应用

凝胶玻璃的特点决定了它的广泛应用。目前凝胶玻璃主要以块状玻璃、纤维和薄膜涂层三种形式应用。

1）块状玻璃　用溶胶-凝胶法制造的块状玻璃纯度高、均匀性好。但缺点是成本较高、生产周期长，故不适宜于大规模生产。目前制造用于拉制光通信纤维的玻璃坯体、集成电路技术中的光掩膜板、具有折射率梯度分布的玻璃棒等。

将用溶胶-凝胶法制得的干凝胶在含氯气氛中加热烧结到 600℃以上，得到 SiO_2 玻璃棒。用此棒拉制的玻璃纤维在 $\lambda=0.85$ um 的透过损失小于 6 dB/km。纤维的包层采用硼硅酸盐玻璃。

在胶体 SiO_2 溶胶中加入水玻璃促进凝胶化，并用甲酰胺作为控制干燥添加剂，制成的凝胶用硝酸铵溶液浸渍处理，凝胶中的一价离子（由水玻璃中引入）部分溶出使其在凝胶中的浓度呈梯度分布。将制得的凝胶干燥和烧结以后便得到具有折射率梯度的玻璃棒。用此法得到了数值孔径为 0.2 的自聚焦型 SiO_2 玻璃棒。

用正硅酸乙酯（TEOS）等为原料制取 $PbO-K_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系梯度折射率玻璃棒的方法如下，将 TEOS 与硼酸水溶液混合并激烈搅拌促进水解和缩聚，然后加入醋酸铅水溶液混合均匀并让溶液在圆筒状容器中凝胶化。将圆柱状凝胶块

在硝酸钾水溶液中浸泡0.5～1 h，浸泡过程中凝胶细孔中的铅离子（Pb^{2+}）与溶液中的钾离子（K^{+}）发生离子交换反应致使凝胶中这些离子的浓度呈梯度分布，烧结后便得到具有折射率梯度的玻璃棒。目前已能制成直径6 mm，长度15 mm，边缘和中心的折射率差为0.02的玻璃棒。

2）纤维　有些系统的玻璃纤维很难用通常方法制备，例如 Al_2O_3-SiO_2，TiO_2-SiO_2，ZrO_2-SiO_2 等系统。但这些系统的玻璃纤维可用溶胶-凝胶法制备。在常温下从具有一定黏度的醇盐水解溶液中拉出纤维，干燥之后所需进行热处理的最高温度比通常从玻璃熔体拉制纤维的温度低数百度。例如 Al_2O_3-SiO_2 纤维通常通过高速离心旋转使熔体从喷嘴中甩出，这样得到的玻璃纤维长短不一、不均匀，无法混纺人织物中去。用溶胶-凝胶法首次制得了连续均匀的 Al_2O_3-SiO_2 玻璃纤维，控制 Al_2O_3 晶体的析出量使纤维的弹性模量大大提高，可用于塑料和金属的增强。TiO_2-SiO_2 和 ZrO_2-SiO_2 系统玻璃纤维热膨胀系数小、高温下稳定、抗碱性好，可代替石棉用作水泥补强材料。

过渡金属离子可通过溶胶-凝胶法引入玻璃纤维中改变纤维的光学性质。

目前用溶胶-凝胶法制备的纤维强度只相当于自熔体拉制纤维的50%，原因尚不清楚。有人用凝胶的单方向冷冻法制得了高强度 SiO_2 玻璃纤维。

用溶胶-凝胶法制造玻璃纤维的各种工艺方法汇集于表5.3-111。

表 5.3-111　用溶胶-凝胶法制造纤维的各种方法

方法	纤维形成	原料	温度	举例
1	水解过程中低温下拉制	金属醇盐	接近室温	SiO_2，SiO_1-ZrO_3，SiO_2-TiO_3
2	低温下加入增黏剂拉制	金属醇盐，无机化合物	接近室温	Sio_2，Al_2O_3，TiO_2，ZrO_3
3	凝胶的单方向冷冻	无机化合物	接近零度	SiO_2，TiO_2，ZrO_3
4	从玻璃棒高温拉制	金属醇盐，胶体 SiO_2	高于1 250℃	SiO_2

3）涂层薄膜　在玻璃、金属或塑料基底上制造涂层薄膜可以说是溶胶-凝胶法迄今为止最成功也最有前途的应用。涂层薄膜能改进基底的某些性质如机械性质或其他物理化学性质，亦能赋予基底新的功能。各种保护膜、导电膜、介电膜、光学吸收、反射和增透膜，着色和变色膜以及催化载体膜等正在得到越来越广泛的应用。

表5.3-112汇集了用溶胶-凝胶法制备的涂层薄膜的一些应用例子。表中有些薄膜热处理后最终形成晶态，但热处理前是非晶态薄膜。

涂层薄膜的应用前景十分广阔，但也有一些需要解决的技术问题。例如薄膜与基底结合强度的进一步提高、薄膜本身缺陷的消除以及薄膜与基底间化学反应对质量影响的控制及消除等。这些问题的解决必将使凝胶玻璃薄膜的应用向更广更深的方向发展。

表 5.3-112　用溶胶-凝胶法制备的浸渍涂层薄膜的若干应用

目的	举例	涂层薄膜
改善力学性质	基板的保护	SiO_2
改善化学性质	提高化学稳定性	SiO_2，SiO_2-TiO_2
改善光学性质	吸收	TiO_1-SiO_2，$R_mO_n-SiO_3$（R=Fe，Cr，Co）
	反射	$In_2I_3-SnO_2$（ITO）
	增透	$Na_2O-B_2O_3-SiO_2$，$BaO-SiO_2$，TiO_2-SiO_2
改善电性质	铁电性质	$BaTiO_3$，$KTaO_3$，PLZT
	电子导体	ITO，SnO_2-CdO，V_2O_5，$\beta-Al_2O_3$
用于催化	光催化	TiO_2
	催化剂载体	SiO_2，TiO_2，Al_2O_3

编写：鲍红权（中国建筑材料研究院）
孙明武（中国建筑材料研究院）
王友军（中国建筑材料研究院）
王敬敏（中国建筑材料研究院）
付　静（中国建筑材料研究院）

参考文献

1 孙承绪主编．玻璃工业热工设备．武汉：武汉工业大学出版社，1996
2 梁德海．玻璃池窑设计及运行实用指南．北京：中国轻工业出版社，1994
3 干福熹．玻璃种学与技术．北京：科学出版社，1999
4 张耀明，李巨白，姜肇中主编．玻璃纤维与矿物棉全书．北京：化学工业出版社，2001
5 吴人洁主编．复合材料．天津：天津大学出版社，2000
6 姜肇中主编．玻璃纤维应用技术．北京：中国石化出版社，2003
7 国建．世界市场玻璃工业趋向．建材工业信息，2004，6
8 郭印诚，林文漪．玻璃熔窑顶燃室内流动与燃烧计算．燃烧科学与技术，2002，6（2）：146～149
9 宁伟等．实用电助熔技术．玻璃与搪瓷，1998，26（4）：43～46
10 郭印诚，林文漪．单元熔窑燃烧过程数值模拟．燃烧科学与技术，2001，7（3）：302～306
11 陈金生．激光玻璃及其应用．中国玻璃，2000，6：45
12 王宗伟，浮法玻璃熔窑结构和燃烧系统，全国第五届浮法玻璃及深加工玻璃技术研讨会，2003.4
13 周天辉．浮法锡槽技术的进展．全国第五届浮法玻璃及深加工玻璃技术研讨会，2003，4
14 张碧栋．硫澄清技术在浮法玻璃中的应用．全国第五届玻璃及深加工玻璃技术研讨会，2003.4
15 李志铭．玻璃熔窑全氧燃烧与富氧燃烧的技术经济比较．中国硅酸盐学会玻璃专业委员会全国窑炉组 2002 年论文集
16 卫德沛．富氧燃烧技术在玻璃池窑上的实践．中国硅酸盐学会玻璃专业委员会全国窑炉组 2002 年论文集
17 Hisashi Kobayshi. Oxy – Fuel Fried Glass Melting Technology-Experience, Evolution and Expectation, Proceeding of 2003 Annual Meeting of IGG, Brazil, September 21 – 25, 2003
18 R. W. Schroeder, A. E. Zak, Oxy – Fuel Economics Update Based on Case. Ceram. Eng. Proc. 17 (201996, 162～169)
19 M. J. Damsell, M. L. Joshi, J. R. Latter & D. B. Wishnick. 100%Oxy – Firing: the Real Story Glass Technology. 37 (4) 1996
20 G. Duvierre, a Zanoli, Y. Bbussant – Roux & M Nelson. Selection of Optimum Refractories for the Superstructure of Oxy-F uel Glass Melting furnaces. Geram. Eng. Proc. 18 (1) 1997, 146～148

［Ｇｅｎｅｒａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝中国材料工程大典　第８卷　无机非金属材料工程．上
作者＝江东亮等
ＳＳ号＝
加密地址＝
页数＝７３２

书名
版权
前言
目录
正文